

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

126. BAND

FÜNFTES HEFT

MIT 2 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN

1943

Z. anal.
Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen. Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie. Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

*Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden,
Kapellenstraße 11/15.*

Für Originalarbeiten wird ein Unkostenersatz von RM. 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Die Zeitschrift wird in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Der Preis des Bandes beträgt RM. 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40. Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 126

Inhaltsverzeichnis

Heft 5

Originalabhandlungen

	Seite
Asmus, E., Über die Anwendung der Methode der abgestimmten Schichthöhe beim „Leifo“ (mit 2 Abbildungen)	161
Liesegang, R. E., Capillaranalyse	172
Kocsis, E. A., Zádor, Gy. und Kallós, J. F., Luminescenz-Titrationen II. Titrationen von Haloid-Ionen und anderen, ähnlich wirkenden Ionen nebeneinander	177
Latü, E., Die Salicylsäure als Urtitersubstanz in der Jodometrie	184

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (R. Strebing, Erich Müller, C. Schaefer, L. Bergmann und W. Kliefoth, H. Sirk).	186
Mikrochemische Apparate (G. Hansen, L. Fuchs).	189

Fortsetzung: III. Umschlagseite

Über die Anwendung der Methode der abgestimmten Schichthöhe beim „Leifo“.

Von

Erik Asmus.

[Eingegangen am 14. April 1943.]

Das im Jahre 1939 im Verlage Walter de Gruyter & Co. erschienene Buch von A. Thiel „Absolutcolorimetrie“ enthält eine wertvolle Sammlung analytisch-colorimetrischer Vorschriften für Chemiker und Mediziner, die z. T. in mehrjähriger Laboratoriumsarbeit ausgearbeitet bzw. geprüft worden ist. So ausgezeichnet diese Sammlung auch ist, so steht ihrer restlosen Ausnutzung doch ein wesentlicher Hinderungsgrund entgegen. Das im Buche niedergelegte Zahlenmaterial läßt sich nämlich nur dann verwenden, wenn man die Messungen mit dem „Absolutcolorimeter“ unter Verwendung der Graulösung¹⁾ oder des Graukeiles²⁾ nach der Methode der abgestimmten Schichthöhe³⁾ durchführt. Für denjenigen, der kein von der Firma E. Leitz, Wetzlar, gebautes Colorimeter und keine Graulösung besitzt, stellt das im Buche gesammelte Material tote Zahlen dar.

Es schien deshalb wünschenswert, dieses Zahlenmaterial weiteren Kreisen zugänglich zu machen unter gleichzeitiger sinngemäßer Übertragung der Methode der abgestimmten Schichthöhe auf ein anderes verbreitetes Gerät; daher habe ich mir vorgenommen, die Methode der abgestimmten Schichthöhe so abzuwandeln, daß das ebenfalls von der Firma E. Leitz gebaute Gerät „Leifo“ in Verbindung mit dem Buch „Absolutcolorimetrie“ benutzt werden kann.

Zur Erläuterung des Meßverfahrens soll zunächst kurz auf die Methode der abgestimmten Schichthöhe eingegangen werden. Bei dieser Methode wird ein Colorimeter vom Duboscq-Typus benutzt, wobei das Licht durch Spektralfilter mit verhältnismäßig engem Durchlaßbereich teilweise monochromatisiert wird. In dem einen Colorimeterbecher befindet sich die zu untersuchende Lösung in einer vorgeschriebenen Schichtdicke d (abgestimmte Schichthöhe), in dem anderen Graulösung

¹⁾ A. Thiel und R. Diehl, Marburger Sitzungsber. **67**, 11 (1932); vgl. auch diese Ztschrift. **94**, 171 (1933). — ²⁾ A. Thiel, Absolutcolorimetrie, S. 16. — ³⁾ A. Thiel und W. Thiel, Chem. Fabrik **5**, 409 (1932); vgl. diese Ztschrift. **4**, 174, 175 (1933).

mit dem Extinktionsmodul $m = 0,500 \pm 1\% \text{ cm}^{-1}$. Arbeitet man mit monochromatischem Licht (Hg-Lampe mit Sperrfilter), so gilt für den Fall, daß beide Gesichtsfeldhälften im Colorimeter gleich hell erscheinen, also die Extinktion in beiden Lichtbündeln gleich ist, $m \cdot d_g = \varepsilon \cdot c \cdot d$

$$\text{mithin } c = \frac{m \cdot d_g}{\varepsilon \cdot d} \dots \dots \dots (1)$$

wenn c die Konzentration, ε den Extinktionskoeffizienten (für die Arbeitswellenlänge), d die Schichtdicke der untersuchten Lösung und d_g die ermittelte Schichtdicke der Graulösung bedeutet.

ε wird in der Regel durch einen Eichversuch bestimmt. Man geht dabei von einer Lösung bekannter Konzentration c_0 aus und findet bei dem Eichversuch, entsprechend wie oben, $m \cdot d_{g0} = \varepsilon \cdot c_0 \cdot d_0$.

Hieraus folgt $\varepsilon = \frac{m \cdot d_{g0}}{c_0 \cdot d_0}$ und nach Einsetzen dieses Wertes in (1)

$$c = \frac{m \cdot d_g \cdot c_0 \cdot d_0}{m \cdot d_{g0} \cdot d} = \frac{d_g \cdot c_0 \cdot d_0}{d_{g0} \cdot d} = d_g \cdot \frac{c_0 \cdot d_0}{d_{g0} \cdot d} \dots \dots (2)$$

Wählt man beim Meßversuch die Schichtdicke der zu untersuchenden Lösung so, daß d zahlenmäßig den Wert $\frac{c_0 d_0}{d_{g0}}$ hat (abgestimmte Schichthöhe), was sich in der Regel machen läßt, dann ist die gesuchte Konzentration ohne weitere Rechnung an der Skala, die die Schichtdicke d_0 der Graulösung anzeigt, abzulesen. So bedeutet z. B. bei der Bestimmung von Kupfer als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ jedes Millimeter Graulösung 1 mg Cu in 100 ccm Lösung, wenn man eine abgestimmte Schichthöhe von 48,87 mm verwendet, oder 10 γ Fe in 100 ccm Lösung bei der Bestimmung des Eisens als α, α' -Dipyridyl-Komplex $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{H}_2)_3]^{++}$ bei Anwendung einer Schichtdicke von 34,5 mm.

Man erkennt leicht, daß es bei dieser Methode gänzlich gleichgültig ist, welchen Farbton die herangezogene Vergleichslösung besitzt, denn ihr Extinktionsmodul m hebt sich in Gleichung (2) heraus. Wesentlich ist nur, daß beim Eich- und Meßversuch der Extinktionsmodul denselben Wert hat, d. h., daß die Vergleichslösung in reproduzierbarer Weise hergestellt werden kann. Der neutralgraue Farbton der Graulösung hat für die Anwendung der Methode der abgestimmten Schichthöhe keine besondere Bedeutung. Es ist auch belanglos, ob das verwendete Licht streng monochromatisch ist oder nicht, wenn man nur dafür sorgt, daß der Durchlässigkeitsbereich des verwendeten Filters möglichst in der Nähe des Absorptionsmaximums des zu untersuchenden Stoffes liegt; wesentlich hingegen ist, daß beim Eich- und Meßversuch optisch gleiche Filter benutzt werden.

Will man die Methode der abgestimmten Schichthöhe bei einem anderen auf photometrischer Grundlage arbeitenden Gerät anwenden, so ist die

Verwendung der in dem Buch „Absolutcolorimetrie“ niedergelegten Daten nur dann ohne zusätzliche Rechnung möglich, wenn das hierzu ausersiehene Meßinstrument über Filter verfügt, die den im Leitzschen Colorimeter eingebauten optisch äquivalent sind. Dies ist beim „Leifo“ der Fall, allerdings mit einer gewissen Einschränkung, von der noch später die Rede sein soll.

Die zweite Voraussetzung dafür, daß die Methode in verhältnismäßig einfacher Weise auf das neue Gerät übertragen werden kann, ist die, daß die Lichtschwächungsmittel der beiden Geräte die gleiche Wellenlängenabhängigkeit besitzen. Jetzt ist der neutralgraue Farbton der Graulösung, d. h. die Konstanz ihres Extinktionsmoduls im ganzen sichtbaren Spektralbereich von ausschlaggebender Bedeutung, denn die Lichtintensitäts-Schwächung durch Nicolsche Prismen, Blenden oder rotierende Sektoren zeigt ebenfalls keine Abhängigkeit von der Frequenz des beim Versuch benutzten Lichtes.

Die Gleichung (2) läßt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei der Graulösung m den konstanten Wert $0,0500 \text{ mm}^{-1}$ besitzt, so umformen, daß statt der Schichtdicke der Graulösung die gesamte Extinktion $E = m d_g$ erscheint. Dann ist

$$c = \frac{E}{m} \cdot \frac{c_0 d_0}{d_{g0} d} = \frac{E}{0,0500} \cdot \frac{c_0 d_0}{d_{g0} d} = 20 E \cdot \frac{c_0 d_0}{d_{g0} d} \quad (3)$$

Bei der Verwendung der Graulösung ist E direkt proportional der Schichtdicke der Graulösung bei Benutzung des Gerätes „Leifo“ ist E eine Funktion des Winkels, um den das eine Nicolsche Prisma gedreht wird, wie nachstehende kurze Rechnung zeigt.

Fällt linear polarisiertes Licht der Intensität I_0 , dessen Schwingungsrichtung in Abb. 27 durch den senkrecht zur x -Achse gezeichneten Pfeil angedeutet ist, durch ein Nicolsches Prisma, dessen maximale Durchlaßrichtung unter dem Winkel α gegen die x -Achse liegt, so ist die Intensität des durchgelassenen Lichtes $I = I_0 \sin^2 \alpha$.

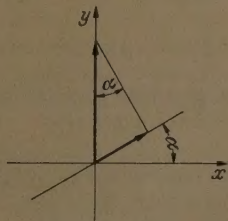


Abb. 27.

Hat man nun zwei Lichtstrahlen, von denen der eine durch einen Becher mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und einen Tauchstab, der andere durch ein feststehendes und ein drehbares Nicolsches Prisma läuft (Abb. 28), so wird bei vollständig heruntergedrehtem Tauchstab, also einer Schichtdicke Null, gleiche Intensität in beiden Lichtbündeln nur zu erzielen sein bei einer gewissen Drehstellung des einen Nicols N_2 , die durch den Winkel α_0 gekennzeichnet ist. Ist I_0 die Intensität des in das Prisma N_2 eindringenden Lichtes, so gilt für den austretenden Strahl $I_1 = I_0 \sin^2 \alpha_0$.

Schaltet man nun in den Weg des Lichtstrahles I eine gewisse Schichtdicke der zu untersuchenden absorbierenden Flüssigkeit durch teilweises Herausheben des Tauchstabes ein, so ist Intensitätsgleichheit in beiden Lichtbündeln bei einer anderen Stellung des Nicols N_2 (α) vorhanden und die Intensität des jetzt aus dem Prisma austretenden Lichtes ist $I_2 = I_0 \sin^2 \alpha$.

Die Extinktion, die durch Einschaltung der Flüssigkeitsschicht erzielt wird, ist also

$$E = \lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \frac{I_0 \sin^2 \alpha_0}{I_0 \sin^2 \alpha} = \lg \frac{\sin^2 \alpha_0}{\sin^2 \alpha} = 2 \lg \frac{\sin \alpha_0}{\sin \alpha} = 2 (\lg \sin \alpha_0 - \lg \sin \alpha). \quad (4)$$

Setzt man diesen Wert in (3) ein, so erhält man den Zusammenhang der Konzentration der zu untersuchenden Lösung mit den beim Nicol abgelesenen Winkeln.

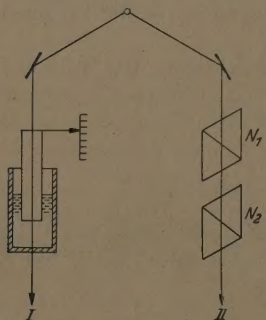


Abb. 28.

$$c = 40 (\lg \sin \alpha_0 - \lg \sin \alpha) \cdot \frac{c_0 d_0}{d_g d}. \quad (5)$$

Unter Zugrundelegung der Gleichung (5) läßt sich das Verfahren der abgestimmten Schichthöhe auf das Gerät „Leifo“, wie folgt, übertragen.

In den Becher des Gerätes wird die zu untersuchende Lösung eingegossen und der Tauchstab ganz heruntergedreht. Die Gleichheit der beiden Gesichtsfeldhälften wird durch Einstellung des Nicols (Winkel α_0) erzielt. Nun wird der Stab so weit gehoben, daß die in dem Buch „Absolutcolorimetrie“

angegebene abgestimmte Schichthöhe eingestellt ist, und jetzt ein neuer Winkel α gemessen. Dann ist c gegeben durch den Ausdruck

$$40 (\lg \sin \alpha_0 - \lg \sin \alpha) = d_g \dots \dots \dots (6)$$

da der zweite Faktor in (5), ganz entsprechend dem Falle der Gleichung (2), wegen der Wahl von d als abgestimmte Schichthöhe nicht berücksichtigt zu werden braucht. Der Ausdruck (6) stellt diejenige der Graulösung in Millimetern dar, die man einstellen müßte, um dieselbe Schwächung des Lichtes im Vergleichslichtbündel zu erzielen wie beim Drehen des Nicols aus der Stellung α_0 in die Stellung α .

Da die Berechnung von c nach Gleichung (6) lästig ist, muß man bestrebt sein, den Winkel α_0 konstant zu halten; dann läßt sich eine allgemein gültige Tabelle aufstellen, aus der zu jedem Winkel α die zugehörige Konzentration c abgelesen werden kann. Dabei lassen sich zwei Wege einschlagen.

1. Nach Einfüllen der Flüssigkeit in den Becher wird der Stab vollständig heruntergedreht und das Nicolsche Prisma auf einen bestimmten

Winkel, z. B. 45° , eingestellt. Es wird dann in der Regel keine Gleichheit der beiden Gesichtsfeldhälften vorhanden sein, die aber dadurch erzielt werden kann, daß man die Beleuchtungslampe etwas dreht oder neigt. Hat man die Gleichheit der Gesichtsfeldhälften erreicht, so wird wie oben die abgestimmte Schichthöhe eingestellt, der Winkel α gemessen und daraus c ermittelt.

Will man das Einstjustieren der Beleuchtungsvorrichtung zur Erzielung eines bestimmten Winkels α_0 vermeiden, so kann man folgendermaßen verfahren.

2. Das Nicolsche Prisma wird auf einen bestimmten Winkel α_0 , etwa 45° , eingestellt und der Tauchstab aus der Null-Lage etwas gehoben, bis Gleichheit der Gesichtsfeldhälften erreicht ist. Dies wird bei einer in der Regel kleinen Schichtdicke δ der Fall sein. Zu dieser Schichtdicke wird die abgestimmte Schichthöhe zugeschlagen und jetzt (Schichtdicke $\delta + d$) ein Winkel α gemessen. Daraus folgt wiederum c .

Es ist in einem praktisch vorkommenden Falle stets möglich, nach 1 zu verfahren, es wird also immer möglich sein, die Beleuchtung so einzustellen, daß α_0 den Wert 45° , 40° , 35° oder 30° hat, je nachdem welches Filter und welches Eintrittsrohr man verwendet. Dann ist jede Rechnung überflüssig und auch die Addition zweier Zahlen, wie sie bei 2 durchgeführt werden muß, fällt fort.

Für die einzelnen Nullstellungen ($\alpha_0 = 45^{\circ}$, 40° , 35° und 30°) läßt sich die Funktion $d_g = f(\alpha)$ (Gleichung 6) berechnen und tabellarisch darstellen. Die Tabellen I, II, III und IV (S. 166—169) geben die so berechneten Zahlenwerte wieder.

Die Anwendung der Tabellen läßt sich leicht an einem Beispiel erklären. Es sei Kupfer als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ zu bestimmen. Die Beleuchtungsvorrichtung des „Leifo“ sei so einjustiert, daß die Nullstellung bei 40° liegt. Es gilt dann Tabelle II (S. 167).

Nachdem man mit dem Tauchstab die abgestimmte Schichthöhe $48,87 \text{ mm}$ eingestellt hat, findet man einen Winkel $\alpha = 12,2^{\circ}$. Dieser entspricht nach der Tabelle einer Schichtdicke der Graulösung von $19,3 \text{ mm}$ und damit ist die Konzentration der Lösung $19,3 \text{ mg Cu}$ in 100 ccm Lösung.

Wie bereits oben erwähnt, ist eine einfache Übertragung der für das „Absolutcolorimeter“ ermittelten abgestimmten Schichthöhen auf ein anderes Gerät nur möglich, wenn die in beiden Meßinstrumenten eingebauten Filter optisch gleich sind. Dies ist nach freundlicher Auskunft der Firma Leitz bei Colorimeter und „Leifo“ der Fall. Die praktische Übereinstimmung wurde durch Sonderversuche geprüft. Die Untersuchung erstreckte sich auf die Colorimeterfilter: SF 3, SF 4, SF 5, SF 6, SF 9, SF 10, QF 436, QF 546 und QF 579. Die Filter SF 1, SF 2 und SF 11, die ebenfalls im Colorimeter eingebaut sind, brauchten

Tabelle I.

Nullstellung 45°.

<i>a</i>	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
5	36,4	36,0	35,7	35,4	35,0	34,7	34,4	34,1	33,8	33,5
6	33,2	32,9	32,6	32,4	32,1	31,8	31,6	31,3	31,1	30,8
7	30,6	30,3	30,1	29,8	29,6	29,4	29,1	28,9	28,7	28,5
8	28,2	28,0	27,8	27,6	27,4	27,2	27,0	26,8	26,6	26,4
9	26,2	26,0	25,8	25,6	25,5	25,3	25,1	24,9	24,7	24,6
10	24,4	24,2	24,1	23,9	23,7	23,6	23,4	23,2	23,1	22,9
11	22,8	22,6	22,5	22,3	22,2	22,0	21,8 ₅	21,7	21,5 ₅	21,4
12	21,3	21,1	21,0	20,8	20,7	20,6	20,4	20,3	20,2	20,0
13	19,9	19,8	19,6	19,5	19,4	19,2	19,1	19,0	18,9	18,8
14	18,6	18,5	18,4	18,3	18,2	18,0	17,9	17,8	17,7	17,6
15	17,5	17,3 ₅	17,2	17,1	17,0	16,9	16,8	16,7	16,6	16,5
16	16,4	16,3	16,2	16,0 ₅	15,9	15,8	15,7	15,6	15,5	15,4
17	15,3	15,2	15,1	15,0	14,9 ₅	14,9	14,8	14,7	14,6	14,5
18	14,4	14,3	14,2	14,1	14,0	13,9	13,8	13,7 ₅	13,7	13,6
19	13,5	13,4	13,3	13,2	13,1	13,0	12,9 ₅	12,9	12,8	12,7
20	12,6	12,5	12,4 ₅	12,4	12,3	12,2	12,1	12,0	12,0	11,9
21	11,8	11,7	11,6 ₅	11,6	11,5	11,4	11,3	11,3	11,2	11,1
22	11,0	11,0	10,9	10,8	10,7	10,7	10,6	10,5	10,4 ₅	10,4
23	10,3	10,2	10,2	10,1	10,0	10,0	9,89	9,82	9,75	9,68
24	9,61	9,54	9,47	9,40	9,34	9,27	9,20	9,14	9,07	9,00
25	8,94	8,88	8,82	8,75	8,68	8,62	8,56	8,50	8,43	8,36
26	8,30	8,24	8,18	8,12	8,06	8,00	7,94	7,88	7,82	7,76
27	7,70	7,64	7,58	7,52	7,46	7,40	7,34	7,28	7,22	7,17
28	7,12	7,06	7,00	6,94	6,88	6,83	6,78	6,72	6,66	6,61
29	6,56	6,50	6,44	6,39	6,34	6,29	6,24	6,18	6,13	6,08
30	6,02	5,97	5,92	5,87	5,82	5,76	5,71	5,66	5,61	5,56
31	5,51	5,46	5,41	5,36	5,31	5,26	5,21	5,16	5,11	5,06
32	5,01	4,96	4,91	4,86	4,82	4,77	4,72	4,67	4,62	4,57
33	4,52	4,47	4,43	4,39	4,34	4,30	4,26	4,21	4,16	4,12
34	4,08	4,03	3,98	3,94	3,90	3,86	3,82	3,77	3,72	3,68
35	3,64	3,59	3,54	3,50	3,46	3,42	3,38	3,34	3,30	3,26
36	3,22	3,17	3,12	3,08	3,04	3,00	2,96	2,92	2,88	2,84
37	2,80	2,76	2,72	2,68	2,64	2,60	2,56	2,52	2,48	2,44
38	2,40	2,36	2,32	2,28	2,24	2,21	2,18	2,14	2,10	2,06

nicht geprüft zu werden, da bei keiner einzigen in dem Buch „Absolut-colorimetrie“ angegebenen Bestimmung diese Filter benutzt werden. Von einer Prüfung der Filter SF 7 und SF 8 konnte abgesehen werden, da bei einer Gesamtzahl von etwa 120 in dem Buch angegebenen Bestimmungsmethoden nur 3 mit den letztgenannten Filtern durchgeführt werden und die Bestimmung der in Frage kommenden Stoffe auch mit anderen Filtern durchgeführt werden kann.

Tabelle II.

Nullstellung 40°.

α	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
5	34,7	34,4	34,0	33,7	33,4	33,1	32,7	32,4	32,1	31,8
6	31,6	31,3	31,0	30,7	30,4	30,2	29,9	29,6	29,4	29,1
7	28,9	28,6	28,4	28,2	27,9	27,7	27,5	27,2	27,0	26,8
8	26,6	26,4	26,2	26,0	25,7	25,5	25,3	25,1	24,9	24,7
9	24,6	24,4	24,2	24,0	23,8	23,6	23,4	23,3	23,1	22,9
10	22,7	22,6	22,4	22,2	22,1	21,9	21,7	21,6	21,4	21,3
11	21,1	20,9	20,8	20,6	20,5	20,3	20,2	20,0	19,9	19,7
12	19,6	19,5	19,3	19,2	19,0	18,9	18,8	18,6	18,5	18,3 ₅
13	18,2	18,1	18,0	17,8	17,7	17,6	17,5	17,3 ₅	17,2	17,1
14	17,0	16,9	16,7 ₅	16,6	16,5	16,4	16,3	16,1 ₅	16,0	15,9
15	15,8	15,7	15,6	15,5	15,3 ₅	15,2	15,1	15,0	14,9	14,8
16	14,7	14,6	14,5	14,4	14,3	14,2	14,1	14,0	13,9	13,8
17	13,7	13,6	13,5	13,4	13,3	13,2	13,1	13,0	12,9	12,8
18	12,7	12,6	12,5	12,4 ₅	12,4	12,3	12,2	12,1	12,0	11,9
19	11,8	11,7	11,6	11,5 ₅	11,5	11,4	11,3	11,2	11,1	11,0
20	10,9	10,9	10,8	10,7	10,6	10,5	10,5	10,4	10,3	10,2
21	10,1	10,1	10,0	9,90	9,82	9,74	9,66	9,59	9,52	9,45
22	9,38	9,31	9,24	9,17	9,10	9,03	8,96	8,89	8,82	8,75
23	8,68	8,61	8,54	8,47	8,40	8,33	8,26	8,19	8,12	8,05
24	7,98	7,91	7,84	7,77	7,70	7,63	7,56	7,49	7,42	7,35
25	7,28	7,22	7,16	7,10	7,04	6,98	6,92	6,86	6,80	6,74
26	6,68	6,62	6,56	6,50	6,44	6,38	6,32	6,26	6,20	6,14
27	6,08	6,02	5,96	5,90	5,84	5,78	5,72	5,66	5,60	5,54
28	5,48	5,42	5,36	5,30	5,24	5,18	5,12	5,06	5,00	4,94
29	4,88	4,82	4,77	4,72	4,67	4,62	4,57	4,52	4,47	4,42
30	4,37	4,32	4,27	4,22	4,17	4,12	4,07	4,02	3,97	3,92
31	3,87	3,82	3,77	3,72	3,67	3,62	3,57	3,52	3,47	3,42
32	3,37	3,32	3,27	3,22	3,17	3,12	3,07	3,02	2,97	2,92
33	2,87	2,82	2,77	2,72	2,67	2,62	2,57	2,53	2,49	2,45
34	2,41	2,37	2,33	2,29	2,25	2,21	2,17	2,13	2,09	2,05

Den Filtern SF 3, SF 4, SF 5, SF 6, SF 9 und SF 10 des Colorimeters entsprechen die „Leifo“-Filter 460, 495, 510, 530, 600 und 620. Die Quecksilberfilter QF 436, QF 546 und QF 579 sind optisch gleichwertig den „Leifo“-Filtern bzw. Filterkombinationen Hg 436, 546 + 550 und 570 (nicht aber 578!).

Die Prüfung konnte natürlich nicht auf sämtliche in dem Buch „Absolutcolorimetrie“ angegebenen Bestimmungsmethoden ausgedehnt werden; für jedes Filter wurden einige ausgewählte Bestimmungen herangezogen, von denen hier nur je eine aufgeführt werden soll. Die Prüfung geschah

Tabelle III.

Nullstellung 35°.

α	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
4	36,6	36,2	35,7 ₅	35,3	34,9	34,5 ₅	34,2	33,8	33,4	33,1
5	32,7	32,4	32,0 ₅	31,7	31,4	31,1	30,8	30,5	30,2	29,9
6	29,6	29,3	29,0	28,7	28,5	28,2	27,9	27,7	27,4	27,2
7	26,9	26,7	26,4	26,2	25,9	25,7	25,5	25,3	25,0	24,8
8	24,6	24,4	24,2	24,0	23,8	23,6	23,4	23,2	23,0	22,8
9	22,6	22,4	22,2	22,0	21,8	21,6	21,5	21,3	21,1	20,9
10	20,8	20,6	20,4	20,2 ₅	20,1	19,9	19,8	19,6	19,4	19,3
11	19,1	19,0	18,8	18,7	18,5	18,4	18,2	18,1	17,9	17,8
12	17,6	17,5	17,3	17,2	17,1	16,9	16,8	16,7	16,5	16,4
13	16,3	16,1	16,0	15,9	15,7 ₅	15,6	15,5	15,4	15,2	15,1
14	15,0	14,9	14,8	14,6	14,5	14,4	14,3	14,2	14,0	13,9
15	13,8	13,7	13,6	13,5	13,4	13,3	13,2	13,0 ₅	12,9	12,8
16	12,7	12,6	12,5	12,4	12,3	12,2	12,1	12,0	11,9	11,8
17	11,7	11,6	11,5	11,4	11,3	11,2	11,1	11,0	10,9	10,8
18	10,7	10,6 ₅	10,6	10,5	10,4	10,3	10,2	10,1	10,0	9,93
19	9,84	9,75	9,66	9,57	9,48	9,39	9,30	9,22	9,14	9,06
20	8,98	8,89	8,81	8,72	8,64	8,56	8,48	8,40	8,32	8,24
21	8,16	8,08	8,00	7,92	7,84	7,76	7,68	7,61	7,53	7,46
22	7,39	7,31	7,23	7,16	7,09	7,02	6,95	6,88	6,81	6,74
23	6,67	6,60	6,53	6,46	6,39	6,32	6,25	6,18	6,11	6,04
24	5,97	5,90	5,83	5,76	5,69	5,62	5,55	5,49	5,43	5,37
25	5,30	5,24	5,17	5,10	5,04	4,98	4,92	4,86	4,80	4,73
26	4,66	4,60	4,54	4,48	4,42	4,36	4,30	4,24	4,18	4,12
27	4,06	4,00	3,94	3,88	3,82	3,76	3,70	3,64	3,58	3,53
28	3,47	3,41	3,35	3,29	3,23	3,18	3,13	3,08	3,03	2,98
29	2,93	2,88	2,82	2,76	2,71	2,66	2,61	2,56	2,50	2,45
30	2,39	2,34	2,29	2,24	2,19	2,14	2,09	2,04	1,99	1,94

in der Weise, daß die Konzentration ein und derselben Lösung mit beiden Geräten parallel durchgeführt wurde. Beim „Absolutcolorimeter“ wurde die der abgestimmten Schichthöhe äquivalente Schichtdicke der Graulösung ermittelt, beim „Leifo“ der entsprechende Winkel gemessen, wobei hier nach Methode 1 oder 2 verfahren wurde und die Nullstellung bei 30°, 35°, 40° oder 45° gewählt war.

Tabelle IV.

Nullstellung 30°.

α	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
3	39,2	38,6 ₅	38,1	37,6	37,1	36,6	36,1	35,6	35,1	34,7
4	34,2	33,8	33,4	33,0	32,6	32,2	31,8	31,4	31,1	30,7
5	30,4	30,0	29,7	29,3	29,0	28,7	28,4	28,1	27,8	27,5
6	27,2	26,9	26,6	26,3	26,1	25,8	25,5	25,3	25,0	24,8
7	24,5	24,3	24,0	23,8	23,6	23,3	23,1	22,9	22,7	22,4
8	22,2	22,0	21,8	21,6	21,4	21,2	21,0	20,8	20,6	20,4
9	20,2	20,0	19,8	19,6	19,4	19,3	19,1	18,9	18,7	18,5
10	18,4	18,2	18,0	17,9	17,7	17,5	17,4	17,2	17,1	16,9
11	16,7	16,6	16,4	16,3	16,1	16,0	15,8	15,7	15,5	15,4
12	15,2	15,1	15,0	14,8	14,7	14,5	14,4	14,3	14,1	14,0
13	13,9	13,7 ₅	13,6	13,5	13,4	13,2	13,1	13,0	12,9	12,7
14	12,6	12,5	12,4	12,3	12,1	12,0	11,9	11,8	11,7	11,5 ₅
15	11,4	11,3	11,2	11,1	11,0	10,9	10,8	10,7	10,6	10,4 ₅
16	10,3 ₅	10,2	10,1	10,0	9,92	9,82	9,72	9,62	9,52	9,42
17	9,32	9,22	9,12	9,03	8,94	8,85	8,75	8,65	8,55	8,46
18	8,36	8,27	8,18	8,09	8,00	7,91	7,82	7,73	7,64	7,55
19	7,46	7,37	7,28	7,19	7,10	7,01	6,93	6,84	6,76	6,68
20	6,60	6,52	6,43	6,34	6,26	6,18	6,10	6,02	5,94	5,86
21	5,78	5,70	5,62	5,54	5,46	5,38	5,30	5,22	5,14	5,07
22	5,00	4,93	4,86	4,79	4,72	4,65	4,58	4,51	4,44	4,37
23	4,30	4,23	4,16	4,09	4,02	3,95	3,88	3,81	3,74	3,67
24	3,60	3,53	3,46	3,39	3,32	3,25	3,18	3,11	3,04	2,97
25	2,91	2,85	2,79	2,73	2,67	2,61	2,55	2,49	2,43	2,36
26	2,30	2,23	2,17	2,10	2,04	1,98	1,92	1,86	1,80	1,74

Die bei den Versuchen benutzten Lösungen waren nach den Vorschriften des Buches „Absolutcolorimetrie“ angesetzt, und zwar waren die Konzentrationen so gehalten, daß bei Einstellung der abgestimmten Schichthöhe sich eine Extinktion in der Größenordnung 0,5 bis etwa 1,0 ergab, entsprechend 10—20 mm Graulösung. Die Lösungen wurden bezüglich ihrer Konzentrationen nur angenähert angesetzt, so daß die

im folgenden mitgeteilten Zahlen (Tabelle V) nicht eine Prüfung oder Bestätigung der in dem Buch angegebenen abgestimmten Schichthöhen bedeuten. Die Ergebnisse zeigen nur, daß bei als richtig angenommenen Werten der abgestimmten Schichthöhen die beiden mit „Absolutcolorimeter“ und „Leifo“ durchgeführten Meßmethoden einander äquivalent sind. Die Meßergebnisse sind jeweils Mittelwerte aus zehn Einzelmessungen.

Tabelle V.

Bestimmter Stoff und abgestimmte Schichthöhe	Absolutcolorimeter			Leifo				
	Filter	mm Grenz- lösung	ermittelte Konzentration	Filter	a_0	Me- thode	a_0	ermittelte Konzentration
Bi mit Thioharn- stoff. 13,3 mm								
Lösung 1	SF 3	13,3	13,3 mg Bi/Liter	460	30	1	13,5	13,2 mg Bi/Liter
Lösung 2	SF 3	14,0	14,0 mg Bi/Liter	460	30	2	12,9	14,0 mg Bi/Liter
Cu als $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 45,0 mm . . .	SF 4	16,2	16,2 mg Cu/Liter	495	30	2	11,2	16,4 mg Cu/Liter
Fe mit o-Phenan- throlin. 25,0 mm	SF 5	20,4	2,04 mg Fe/Liter	510	35	1	10,1	2,06 mg Fe/Liter
Mn als Perman- ganat. 11,1 mm	SF 6	14,2	14,2 mg Mn/Liter	530	40	1	16,5	14,2 mg Mn/Liter
Cu als Kupfertetra- min. 48,87 mm	SF 9	15,8	158 mg Cu/Liter	600	30	2	11,6	158 mg Cu/Liter
Femit Jodoxinsul- fosäure. 24,5 mm	SF 10	12,1	2,42 mg Fe/Liter	620	30	2	14,3	2,46 mg Fe/Liter

Bei der Prüfung der Quecksilberfilter zeigte es sich, daß wohl das Colorimeter-Filter QF 436 dem „Leifo“-Filter Hg 436 optisch gleich ist, jedoch entsprach QF 579 nicht dem Filter 578 und desgleichen QF 546 nicht dem „Leifo“-Filter 546. Bei Verwendung der beiden letztgenannten „Leifo“-Filter konnte bei den untersuchten Lösungen keine Gleichfarbigkeit der beiden Gesichtsfeldhälften erzielt werden. Versuchte man trotzdem abzugleichen, was naturgemäß schwierig war, so erhielt man Werte, die nicht mit denen beim Colorimeter gefundenen übereinstimmten. Die Übereinstimmung konnte jedoch dadurch herbeigeführt werden, daß beim „Leifo“ statt des Filters 578 das Filter 570 und statt 546 die Kombination 550 + 546 verwendet wurde. Das Filter 550 allein konnte an Stelle von QF 546 nicht benutzt werden.

Die Meßergebnisse sind der Tabelle VI (S. 171) zu entnehmen.

Tabelle VI.

Bestimmter Stoff und abgestimmte Schichthöhe	Absolutcolorimeter			Leifo			Bemerkungen
	Filter	mm Gran- lös- ung	ermittelte Konzentration	Filter	a_0	ermittelte Konzentration	
Cr als Chromat 9,52 mm	QF 436	18,7	18,7 mg Cr/100 ccm	Hg 436	45	13,9	18,8 mg Cr/100 ccm
				578	45	7,9	Gesichtsfeldhälften zeigen beim Leifo Farb- unterschiede. Einstellung schwierig.
	QF 579	23,0	2,30 mg Pb/Liter	570	45	10,8	Einstellung gut.
Mn als Permanganat 13,0 mm				546	45	1	Gesichtsfeldhälften zeigen beim Leifo starke Farbunterschiede. Meßwerte stark schwankend.
	QF 546	23,5	23,5 mg Mn/Liter	550	45	1	
				546	45	10,6	Einstellung gut.

Zusammenfassung.

Es wird eine Meßmethode mitgeteilt, die es gestattet, die von A. Thiel und W. Thiel für das „Absolutcolorimeter“ ausgearbeitete Methode der abgestimmten Schichthöhe auf das Gerät „Leifo“ zu übertragen. Es werden Tabellen aufgestellt, mit deren Hilfe eine leichte Auswertung der Messungen vorgenommen werden kann.

Marburg (Lahn), den 10. Januar 1943, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Capillaranalyse.

Von

Raphael Ed. Liesegang.

Institut für Kolloidforschung und Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik,
Frankfurt a. M.

[Eingegangen am 22. April 1943.]

Die ursprünglich gestellten zwei Fragen liegen sehr eng zusammen. Erstens: Wird der Ausfall der capillaranalytischen Analyse wesentlich beeinflusst durch die Herstellungsänderungen, zu denen die Hersteller der Filtrierpapiere usw. in letzter Zeit genötigt waren?

Zweitens: Kann man den Sinn der Capillaranalyse dadurch gewissermaßen umdrehen, daß man nicht die aufsteigenden Flüssigkeiten untersucht, sondern die Zusammensetzung (und innere Gestalt) des Papiers?

Im Laufe der Untersuchung kamen neue Aufgaben und Ablenkungen auf Seitengebiete hinzu. In geleimten Papieren steigen wäßrige Flüssigkeiten in dem hier erforderlichen Maß nicht auf. Von den vielen organischen Flüssigkeiten, die für eine vollkommene Papieranalyse notwendig sind, wurde zunächst nur der Äthylalkohol mit dem Wasser verglichen. Auch von den vielen versuchten Farbstoffen seien hier nur einige wenige, auffallend verschiedene genannt. Die Ergebnisse damit könnten auch einige Aufschlüsse über ihre Verwendung in der histologischen Technik geben. Da in dieser die fluorescierenden Farbstoffe eine größere Bedeutung erlangt haben, wurden auch solche benutzt und die Ergebnisse im gefilterten Ultraviolett geprüft.

Zwei Verfahren wurden bisher in der Capillaranalyse benutzt. Das erste, von C. F. Schönbein 1861 begründete, bestand darin, Filtrierpapierstreifen mit dem unteren Ende in eine Lösung eines Farbstoffgemisches oder in eine andere zu prüfende Flüssigkeit einzuhängen und diese hochsteigen zu lassen. Bei dem zweiten setzte man Tropfen auf das waagrecht liegende Papier auf. Eine anscheinend außerordentlich geringe Abänderung, nämlich eine Vereinigung beider Verfahren brachte

doch grundsätzlich anderes und einen Vorteil vor dem alten Verfahren. Man setzte Tropfen der Farbstofflösungen auf den unteren Teil des Papierstreifens auf und ließ sie dort eintrocknen. Dann wurden die Streifen mit dem Ende unterhalb der Tropfen in reines Wasser oder Alkohol eingehängt.

Durch diese Einschränkung der Farbstoffmenge wird das erreicht, was bei der chromatographischen Analyse die nachträgliche Entwicklung herbeiführt. Das Papier kann deshalb in manchen Fällen das Pulver der Adsorptionssäule ersetzen. Durch aufeinanderfolgendes Auftrocknenlassen vieler, auf die gleiche Stelle gesetzter gleicher Tropfen gelingt es, auch sehr verdünnte Lösungen hinreichend zu konzentrieren. Während beim unmittelbaren Aufsteigenlassen eines Weins der Alkoholgehalt die Reihenfolge seiner Farbstoffbänder sehr stark beeinflusste, kann man jetzt reines Wasser, reinen Alkohol oder auch beliebige Mischungen von ihnen aufsteigen lassen.

Es besteht außerdem die Möglichkeit, die Lösung eines Farbstoffes usw. als Tropfen aufzusetzen und sie durch die Lösung eines anderen verdrängen (eluieren) oder anders damit reagieren zu lassen. Durch dieses Tropfen-Steig-Verfahren werden also die Möglichkeiten vielfacht.

Wohl gilt der Satz, daß zum Aufstieg in den mit Harz oder seinen Ersatzmitteln geleimten Papieren Alkohol notwendig ist, während in ungeleimten auch Wasser rasch aufsteigt. Aber bei weniger auffallenden Unterschieden ist die Einstellung zu der Frage, ob nur quantitative oder ob grundsätzliche bestehen, die auch durch Verlängerung der Einwirkungszeiten nicht ausgeglichen werden können, oft so schwierig, daß erst auf Grund einer halbjährigen Untersuchung eine Entscheidung gewagt wurde. Für den an das Gebiet neu Herantretenden sind die mit gleichen aufsteigenden Stoffen bzw. Lösungsmitteln bei verschiedenen Papieren erhaltenen Bilder oft so verwirrend, daß er geneigt ist, gleich von qualitativen Unterschieden zu sprechen. So steigt bei einem in Wasser ragenden (ungeleimten) Papier Malachitgrün halb so hoch wie das immer besonders rasch vordringende Fuchsin S (ein sulfonierter saurer Farbstoff), während bei einem anderen Papier das Malachitgrün streng auf den Tropfen beschränkt bleibt. Aber dann zeigt sich oft, daß die Steighöhe des Wassers, also auch die des Fuchsin S, bei letzterem viel geringer ist. Verlängert man die Einwirkungszeit erheblich, so kann doch noch ein gewisser Aufstieg des Malachitgrüns auftreten. Es ist überhaupt überraschend, wie groß oft der Zeitfaktor für die Elution ist. Bei der Verwendung von Leitungswasser statt des destillierten kann das damit zusammenhängen, daß (nach Versuchen mit alizarinsulfosaurem Natrium) die leichte Alkalisierung selbst beim Baden in Leitungswasser oft Stunden

erfordert¹⁾. Unter gewissen Umständen kann sich also das berechnete Kennzeichen qualitativ in quantitativ verwandeln. Dabei kann aber dann der Unterschied der beiden Bilder doch ziemlich grob bleiben. Schließlich gilt das, was F. Goppelsroeder und seine Nachfolger in so überaus ausführlichen Tagebuchnotizen über die aufeinanderfolgenden Farbzonen beschrieben haben, meist nur für das von ihnen gerade benutzte Papier. Dieses kann aber bei der gleichen Bezeichnung seine Zusammensetzung geändert haben, so daß zumindest die Angabe des Fabrikationsjahres hinzuzusetzen wäre. Dadurch würden sich auch die Unterschiede aufklären können, die durch das bekannte Verhornen von mehreren Jahre alten Löschpapieren herbeigeführt werden.

Neben eigentlichen Filtrierpapieren und Zellstoffblättern, wie sie oft das Ausgangsmaterial der Papierfabrikation sind, wurden auch ungeleimte Papiere verwendet, die erst durch eine nachträgliche Imprägnierung ihre Wasserfestigkeit erhalten sollten. Die Steighöhen des Wassers waren bei ihnen immer geringer als bei den vorhergenannten. Aber das ließ sich durch eine längere Dauer ausgleichen. Wurden unten Tropfen einer Lösung von Fuchsin S aufgesetzt, so zeigte sich die bei allen ungeleimten Papieren beim Einhängen in Wasser erfolgende Verschiebung des Roten nach oben. An den ursprünglichen Tropfenstellen war keine Spur von Rot zurückgeblieben. Aber der obere rote Bezirk ist bei ihnen nicht einheitlich. Oft trennt er sich in zwei, sogar in drei oder vier rote Bänder, die durch schmale weiße Zwischenräume getrennt sind. Wäre das durch eine Polydispersität der Farbstofflösung bedingt, so sollte man eine ähnliche Bänderung auch beim Filtrierpapier und Zellstoff erwarten. Bei einem Vergleich mit der rhythmischen Fällung des Silberchromats in Gelatine müßte man voraussetzen, daß eine chemische Umsetzung mit einem im Papier vorhandenen löslichen Stoff einträte. Jedoch gelang es bisher nicht, durch Imprägnierung von Filtrierpapieren mit verschiedenartigen Extrakten aus diesen Papieren ihnen diese Eigenschaft zu erteilen. Während das Silberchromatband am Entstehungsort liegen bleibt, rückt hier die Bandenfolge, die sich etwa in der Mitte des Streifens zuerst gezeigt hatte, als solche (unter weiterer Sonderung der Bänder) nach oben. Nur bei der UV-Analyse der Anstiege von Wasser in diesen gleichen Papieren, die Tropfen von Primulin KH, O, P oder S erhalten hatten, zeigten sich ebenfalls mehrere Bänder, deren Lumineszenzfarbe gleich war. Beim Aufstieg von Alkohol zeigte sich das nie. Die Annahme liegt nahe, daß die vier gleichen Bänder, die H. Platz²⁾ von Rosenkohlsamen

¹⁾ Vor Erkenntnis dieser Tatsache war mit Leitungswasser gearbeitet worden, weil sich bei Vorproben der Unterschied nicht gezeigt hatte und von den vielfach benutzten Zellstoffblättern bekannt war, daß sie im Gegensatz zu den aschefreien Filtrierpapieren keine Nachbehandlung mit destilliertem Wasser erfahren hatten. — ²⁾ Über Capillaranalyse und ihre Anwendung im pharmazeutischen Laboratorium (1922).

abbildet, im Text aber nicht erwähnt, ebenfalls mit dieser Erscheinung in Zusammenhang stehen. Eine Wiederholung des Versuchs mit diesem Extrakt hatte allerdings bisher kein Ergebnis. E. A. Kocsis und A. Bakos¹⁾ haben mit Recht darauf aufmerksam gemacht, daß eine vorübergehende Lüftung des Gefäßes oder eine Temperaturänderung während des Aufstiegs zu einer Trennung des Homogenen in gleichfarbige Bänder Anlaß geben könne. Aber die immer wiederholbare Regelmäßigkeit spricht entschieden gegen eine solche Umweltwirkung. Diese noch ungeklärt bleibende Bänderung des (anscheinend) Gleichen kann jedenfalls zu Täuschungen bei der gewöhnlichen Capillaranalyse führen. Sie ist hingegen so kennzeichnend für diese Gruppe von vier, nach der Fabrikationsart zusammenhängenden Papieren, daß diese durch den entsprechenden Capillarversuch gleich von den anderen unterschieden werden konnten. Auch hier liegen also wirklich qualitative, nicht nur quantitative Unterschiede vor.

Bringt man auf das ungeleimte Papier einen Tropfen einer Lösung von Fuchsin S und daneben einen Tropfen einer Lösung von Malachitgrün (oder von den ebenfalls basischen Lösungen von Methylenblau, Methylviolett oder Victoriablau), so steigt beim Einstellen in Wasser Fuchsin S sehr stark, Malachitgrün wenig oder gar nicht auf. Aus einer Mischung lassen sie sich trennen. Beim Einhängen in absoluten Alkohol kehrt sich das Bild um. Dieser Gegensatz kann fast aufgehoben werden durch passende Mischungen von Alkohol und Wasser. Dann versagt also hierfür die Capillaranalyse. Bei den bisher üblichen Verfahren muß der Alkoholgehalt des Weins von Einfluß darauf gewesen sein, wie die Farbstoffbänder sich lagerten.

Tränkte man die eine Hälfte eines Papierstreifens vorher mit schwacher Säure oder Alkalilauge, so kann der Aufstieg aus Farbstofftropfen außerordentlich verschieden ausfallen. Auch der p_H -Wert der Weine, Extrakte usw. beeinflusst also die Analyse. Die Versuchsfabrikation eines neuen Filtrierpapiers verhielt sich infolge einer leicht alkalischen Reaktion etwas verschieden von dem Normalpapier. Bei geleimten Papieren kommt auch der Alaungehalt in Betracht.

Wie sich ein Gehalt an Schutzkolloiden im Wein, Extrakten usw. äußern muß, zeigten Versuche mit Zusätzen von Gummi arabicum, abgebauter Gelatine, selbst von Bentonit zum Wasser. Es trat bald eine Porenverstopfung auf, welche die sonst übliche waagerechte Begrenzung der Steigzone in eine zackige verwandelte. Vorherige Imprägnierung der einen Papierhälfte mit Natriumoleat, selbst mit Harnstoff, führte zu einer starken Verzögerung des Aufstiegs. Trotz seiner großen Wasserlöslich-

¹⁾ Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged (ung.) 7, 132 (1940).

keit hat also Harnstoff eine porenverstopfende, also damit eine gewisse „leimende“ Wirkung.

Beziehungen zur Porenverstopfung schienen zuerst die Versuche mit Tuschse zu haben. Ließ man sie nach dem alten Verfahren in ungeleimten oder wenig geleimten Papieren hochsteigen, so gestattete die schwarze Pelikan-Ausziehtusche Aufschlüsse über die Weite der durchlaufenden Poren der Papiere. Beim Verfahren mit dem Tropfenaufsatz versagte dagegen die Reproduzierbarkeit vollkommen. Es zeigte sich, daß das Alter des aufgetrockneten Tropfens von der größten Bedeutung ist. So blieb 1 Tropfen, der 60 Min. vor dem Einhängen in Wasser aufgesetzt war, vollkommen unbeweglich. Ein 50 Min. alter wanderte etwas hoch, die jüngeren noch mehr. Es ist dabei nicht an eine Dispersitätsverminderung der Tuscheteilchen zu denken, sondern an das Wirksamwerden des Wasserfestmachers.

Um wirkliche Porenverstopfung handelt es sich, wenn aus einem Mischtropfen von Victoriablau und Fuchsin S das letztere beim Einhängen in Wasser nicht hochsteigt. Umrandet man einen Tropfen einer Lösung von Fuchsin S im Abstand von 1 cm mit Tropfen einer alkoholischen Lösung von Victoriablau, so steigt beim Einhängen in Wasser das Rot nur diesen einen Zentimeter hoch. Durch seine Wasserunlöslichkeit wirkt dieses Blau stärker als seine basische Natur. Vielfarbige Bilder mit einem einheitlichen Farbstoff erhält man dann, wenn man ungeleimtes Papier mit 1%iger Schwefelsäure trinkt und nach dem Trocknen einen Tropfen Methylviolett-Lösung aufsetzt. Vor etwa einem halben Jahrhundert habe ich diesen Farbstoff als ersten Universalindikator angegeben: Bei steigendem Säurezusatz schlägt das Violett erst in Blau, dann in Grün, schließlich in Gelb um. Und durch Zusatz von Wasser kann man die Farbreihe zurücklaufen lassen. Diese Farbreihe Violett bis Gelb zeigt sich in dem Papier auch beim Aufstieg von Wasser. Daß dabei auch das Vortreiben der Säure eine Rolle spielt, zeigte sich auf einem Papier mit einem Tropfen einer Lösung von Aluminiumsulfat. Wurde das Papier nach dem Trocknen allgemein mit einer Morinlösung getränkt, so fand sich die durch den Al-Gehalt lumineszierende Stelle bei der Betrachtung in Ultraviolett hoch oben, während die alte Tropfstelle nicht luminescierte.

Zusammenfassung.

Die Art des Papiers kann den Ausfall der Capillaranalyse von Farbstoffgemischen usw. erheblich beeinflussen. Man kann aus den Bildern oft Schlüsse ziehen auf die Eigenschaften des Papiers. Einfluß auf den Ausfall der Capillaranalyse haben auch der Gehalt der aufsteigenden Flüssigkeiten an Alkohol, Schutzkolloiden, ihr p_H -Wert usw.

Ein abgeändertes Verfahren besteht darin, einen Tropfen der Farbstofflösung auf Papier eintrocknen und dann reines Wasser oder andere

Lösemittel hochsteigen zu lassen. Diese Begrenzung der Menge des capillar Aufsteigenden schafft eine ähnliche Wirkung wie die Entwicklung in der Chromatographie. Genügt das Auseinanderziehen der einzelnen Farbbänder noch nicht, so kann man nachträglich senkrecht dazu nochmals eine Flüssigkeit hochsteigen lassen.

Luminescenz-Titrationen II.

Titrationen von Haloid-Ionen und anderen, ähnlich wirkenden Ionen nebeneinander.

Von

E. A. Kocsis, Gy. Zádor und J. F. Kallós.

[Eingegangen am 30. Januar 1943.]

In einer früheren Arbeit (1)*] haben wir bereits über die Fällungsanalyse der Silber- und Haloid-Ionen bzw. einiger anderer Ionen im ultravioletten Licht berichtet. Bei diesen Ionen besteht die Möglichkeit, bei Zugabe gewisser Indikatoren die Bestimmung zweier Ionen nebeneinander bei Tageslicht durchzuführen (2). Diese Möglichkeiten der Titration gründen sich auf die verschiedene Löslichkeit der Silberniederschläge. Die verschiedenen Löslichkeitsreihen hat K. Fajans (2) festgestellt. Nach seinen Untersuchungen zeigen der Reihenfolge nach Chloride, Bromide und Jodide die am weitesten auseinander liegenden Löslichkeitsunterschiede zwischen den Niederschlägen. Infolge dieser Unterschiede ist es möglich, Jodid- und Chlorid-Ionen nebeneinander bei Tageslicht zu bestimmen (2).

Die bisherigen Untersuchungen zeigen (3), daß sowohl die qualitativen als auch die quantitativen Vorgänge im ultravioletten Licht viel empfindlicher sind als diejenigen, die bei Tageslicht ablaufen. Es mußte also die Frage entstehen, ob die entsprechenden Ionen nebeneinander sowie neben diesen auch die übrigen, die mit Silbernitrat einen Niederschlag geben, sich nebeneinander bestimmen lassen. Es war nämlich zu erwarten, daß die Ausscheidung der Silberniederschläge, die eine geringere Löslichkeit besitzen, im ultravioletten Licht viel besser zu beobachten ist als beim Titrieren bei Tageslicht, wobei sich bisher nur Jodid- und Chlorid-Ionen zuverlässig nebeneinander titrieren lassen.

Zu diesem Zweck haben wir Vorversuche eingeleitet, die unsere Annahme bestätigt haben. Daher haben wir die nunmehr zu besprechenden Titrationen einiger Ionen nebeneinander mit denjenigen Indikatoren ausgeführt, die uns zur Verfügung standen. Zunächst wurden diejenigen Ionen berücksichtigt, deren Bestimmung bei Tageslicht noch nicht ausgeführt worden war.

*) Das Literaturverzeichnis befindet sich am Schluß der Abhandlung, S. 183.

Zu unseren Versuchen benutzten wir 0,1 n-Lösungen, die wir in bekannter Weise kontrollierten. Der Gang der Titrations und die Indikatoren waren dieselben, wie wir sie in unseren früheren Arbeiten angegeben haben (1). Die zugesetzte Tropfenzahl der Indikatorlösungen sowie die Farbänderungen führen wir bei den einzelnen Versuchen an.

I. Bestimmung von Jodiden und Chloriden nebeneinander.

Zur Bestimmung von Chlorid- und Jodid-Ionen nebeneinander haben wir Lösungen von Kaliumjodid und Natriumchlorid benutzt. Zur abgemessenen Menge der Mischung gaben wir 10—12 Tropfen einer Lösung von Thioflavin S und titrierten mit Silbernitrat. Die lebhaft blaue Farbe des Indikators ändert sich im ersten Äquivalenzpunkt, der zunächst die Titration des Jodid-Ions anzeigt, plötzlich in Fahlblau. Bei weiterer Zugabe von Silber erlischt diese Farbe ebenso plötzlich im zweiten Äquivalenzpunkt, der jetzt die Titration des Chlorid-Ions anzeigt. Beide Farbänderungen treten scharf auf und sind sehr gut zu beobachten. Die zweite Farbänderung — diejenige, die von Fahlblau zum Erlöschen führt und für ungeübte Augen schwieriger zu erkennen ist — kann verschärft werden, wenn man zur Mischung nach Erreichen des ersten Äquivalenzpunktes, wenn also die fahlblaue Farbe erscheint, noch 10—12 Tropfen der Indikatorlösung zugibt. In diesem Falle wird das Erlöschen der kräftiger erscheinenden fahlblauen Farbe sehr scharf. Die ganze Menge des Indikators kann man

Tabelle I.

Zusammen gemessen		Verbraucht		Verbraucht	Verbraucht
0,1 n-KJ-Lösung	0,1 n-NaCl-Lösung	0,1 n-AgNO ₃ -Lösung		für KJ	für NaCl
ccm	ccm	I. Übergang	II. Übergang	ccm	ccm
10	10	10,03	20,03	10,03	10,00
10	10	10,00	20,01	10,00	10,01
10	10	9,98	20,00	9,98	10,02
10	5	10,02	14,99	10,02	4,97
10	5	10,00	14,99	10,00	4,99
10	5	9,98	14,97	9,98	4,99
20	5	19,98	24,96	19,98	4,98
20	5	20,00	24,96	20,00	4,96
20	5	19,97	24,96	19,97	4,99
5	10	5,00	15,03	5,00	10,03
5	10	5,03	15,06	5,03	10,03
5	10	5,00	15,00	5,00	10,00
5	20	4,98	25,00	4,98	20,02
5	20	5,02	25,02	5,02	20,00
5	20	5,00	24,98	5,00	19,98

nicht vor dem Titrieren auf einmal zugeben, weil sonst infolge der großen Menge des Farbstoffes der Übergang von einem lebhaften Blau ins Fahlblaue unsicher wird. Die 10—12 Tropfen Indikatorlösung zur Beobachtung des ersten Äquivalenzpunktes stellen ein Optimum dar. Die Gegenwart farbiger Ionen in der zu messenden Substanz ist unter denselben Bedingungen möglich, die wir in einer früheren Arbeit über die Titration der Haloide angegeben haben (1).

Die Tabelle I (S. 178) zeigt, daß man Jodide und Chloride nebeneinander im filtrierten ultravioletten Licht mit Silbernitrat und Thioflavin S auch in sehr weiten Konzentrationsgrenzen genau bestimmen kann. Wir müssen diese Titrierung als besonders wichtig betrachten, obzwar man sie mit anderen Indikatoren bei Tageslicht und in Gegenwart farbiger Ionen ausführen kann.

II. Titrationen von Jodid- und Bromid-Ionen nebeneinander.

Zur Bestimmung von Jodid- und Bromid-Ionen nebeneinander haben wir Lösungen von Kaliumjodid und Kaliumbromid verwendet. Die abgemessenen Mengen haben wir mit demselben Indikator und nach derselben Methode wie bei der Bestimmung von Jodiden neben Chloriden titriert. Bezüglich des Indikators und der farbigen Ionen machten wir ebenfalls die gleichen Erfahrungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

Zusammen gemessen		Verbraucht		Verbraucht	Verbraucht
0,1 n-KJ-Lösung	0,1 n-KBr-Lösung	0,1 n-AgNO ₃ -Lösung		für KJ	für KBr
Lösung	Lösung	I.	II.		
ccm	ccm	Übergang	Übergang	ccm	ccm
10	10	9,98	20,00	9,98	10,02
10	10	10,01	20,04	10,01	10,03
10	10	10,03	20,02	10,03	9,99
10	5	10,03	15,02	10,03	4,99
10	5	9,98	15,01	9,98	5,03
10	5	10,01	15,01	10,01	5,00
20	5	20,00	25,01	20,00	5,01
20	5	20,02	25,04	20,02	5,02
20	5	20,03	25,03	20,03	5,00
5	10	5,01	15,01	5,01	10,00
5	10	4,99	14,99	4,99	10,00
5	10	5,02	15,04	5,02	10,02
5	20	4,99	24,98	4,99	19,99
5	20	5,02	25,03	5,02	20,01
5	20	5,02	25,00	5,02	19,98

Die Resultate zeigen, daß man Jodid- und Bromid-Ionen nebeneinander mit Thioflavin S in farblosen Gemengen wie auch in Gegenwart farbiger Ionen genau titrieren kann.

Wir bemerken, daß man beim Titrieren von Jodiden und Chloriden sowie von Jodiden und Bromiden nebeneinander nach Erreichen des ersten Äquivalenzpunktes, wenn also das Jodid-Ion bereits titriert ist, statt des zweiten Anteils Thioflavin S auch 4—5 Tropfen Fluorescein-Natrium zu dem Gemisch zusetzen kann. In diesem Fall ist die Auslöschung im zweiten Äquivalenzpunkt, die sich auf das Chlorid-Ion bezieht, sehr scharf. Die grüne Farbe des Fluorescein-Natriums wird von der fahlblauen Farbe des Thioflavins S nicht gestört und das Auslöschen der lebhaft grünen Farbe ist auch für ungeübte Augen gut erkennbar. Das Fluorescein-Natrium kann allein zur Titration der Gemische nicht gebraucht werden, weil es keine zwei Umwandlungspunkte besitzt.

III. Bestimmung von Chloriden und Rhodaniden nebeneinander.

Zur Bestimmung von Chlorid- und Rhodanid-Ionen nebeneinander haben wir Natriumchlorid- und Kaliumrhodanidlösungen verwendet. Zu dem abgemessenen Gemisch wurde Umbelliferon oder eine Lösung von Umbelliferon-Natriumacetat (2—3 Tropfen) oder β -Methylumbelliferon gegeben. Die lebhaft blaue Farbe der drei Indikatoren verblaßt beim Erreichen des ersten Äquivalenzpunktes, wobei das Rhodanid titriert wird, und geht in Fahlblau über. Diese fahlblaue Farbe erlischt scharf im zweiten Äquivalenzpunkt, womit das Chlorid-Ion bestimmt ist. Beide Farbänderungen sind genau zu beobachten. Die Resultate geben wir in Tabelle III.

Die Resultate zeigen, daß man Chlorid- und Rhodanid-Ionen nebeneinander mit allen drei Indikatoren auf argentometrischem Wege in farblosen Gemischen sowie auch in Gegenwart farbiger Ionen genau so bestimmen kann wie im angegebenen Falle die Haloid-Ionen nebeneinander.

Chlorid- und Rhodanid-Ionen nebeneinander können für ein geübtes Auge auch mit Fluorescein-Natrium-Lösung als Indikator (3—4 Tropfen) titriert werden. Die Farbe geht zunächst von einem lebhaften Grün in Bläßgrün über und erlischt dann gänzlich. Das Erscheinen der blaßgrünen Farbe ist aber nicht so scharf zu beobachten wie die fahlblaue Farbe der Umbelliferonreihe; es ist daher zu empfehlen, die Titration mit den vorerwähnten Indikatoren auszuführen.

IV. Titration von Jodid- und Rhodanid-Ionen nebeneinander.

Zu dieser Bestimmung benutzten wir Lösungen von Kaliumjodid und Kaliumrhodanid. Zum abgemessenen Gemisch gaben wir 4—5 Tropfen der Lösung von Thioflavin S, das sich genau so verhält wie bereits bei der Bestimmung von Jodid- und Chlorid-Ionen beschrieben. Die erste Übergangsfarbe (Fahlblau) entspricht auch hier den Jodid-Ionen. Die erhaltenen Resultate folgen in Tabelle IV (S. 181).

Tabelle III.

Zusammen gemessen		Verbraucht		Verbraucht	Verbraucht
0,1 n-KSCN-	0,1 n-NaCl-	0,1 n-AgNO ₃ -Lösung		für	für
Lösung	Lösung	I.	II.	KSCN	NaCl
ccm	ccm	Übergang	Übergang	ccm	ccm
10	10	10,01	20,00	10,01	9,99
10	10	9,99	20,01	9,99	10,02
10	10	10,01	20,02	10,01	10,01
10	5	10,01	15,01	10,01	5,00
10	5	10,01	14,99	10,01	4,98
10	5	10,00	15,00	10,00	5,00
20	5	20,01	25,01	20,01	5,00
20	5	20,00	25,01	20,00	5,01
20	5	20,01	25,00	20,01	4,99
5	10	5,02	15,02	5,02	10,00
5	10	5,00	15,00	5,00	10,00
5	10	5,01	15,00	5,01	10,01
5	20	5,00	25,00	5,00	20,00
5	20	4,99	25,00	4,99	20,01
5	20	5,01	25,02	5,01	20,01

Tabelle IV.

Zusammen gemessen		Verbraucht		Verbraucht	Verbraucht
0,1 n-KJ-	0,1 n-KSCN-	0,1 n-AgNO ₃ -Lösung		für	für
Lösung	Lösung	I.	II.	KJ	KSCN
ccm	ccm	Übergang	Übergang	ccm	ccm
10	10	9,99	19,99	9,99	10,00
10	10	9,99	20,00	9,99	10,01
10	10	10,01	20,00	10,01	9,99
10	5	10,01	15,01	10,01	5,00
10	5	9,98	14,99	9,98	5,01
10	5	10,00	15,00	10,00	5,00
20	5	19,99	24,99	19,99	5,00
20	5	20,00	25,00	20,00	5,00
20	5	20,00	25,01	20,00	5,01
5	10	5,00	15,01	5,00	10,01
5	10	5,01	15,00	5,01	9,99
5	10	4,99	15,00	4,99	10,01
5	20	4,99	24,99	4,99	20,00
5	20	4,98	24,99	4,98	20,01
5	20	5,00	25,00	5,00	20,00

Diese Resultate beweisen, daß Jodid- und Rhodanid-Ionen nebeneinander in farblosen oder gefärbten Gemischen mit Thioflavin S als Indikator auf argentometrischem Wege in gleicher Weise bestimmt werden können wie die Haloide.

Mit den hier mitgeteilten sowie mit den früher beschriebenen Indikatoren (1) ist es uns nicht gelungen, Chlorid- und Bromid-Ionen bzw. Bromid- und Rhodanid-Ionen nebeneinander im ultravioletten Lichte zu bestimmen. Die Ursache findet man teilweise in den nahestehenden Löslichkeitskoeffizienten ihrer Silbersalze, teilweise in der Untauglichkeit der angewendeten Indikatoren. Einige der erwähnten Indikatoren zeigen zwar eine Farbänderung auch bei diesen Titrationen, doch ist diese so undeutlich, daß wir sie auch für den Notfall nicht empfehlen können.

V. Titration der Haloide bei Gegenwart von Oxalat-Ionen.

Chlorid-, Bromid- und Jodid-Ionen sind in Gegenwart von Oxalat-Ionen im filtrierten ultravioletten Licht argentometrisch gut bestimmbar. Die Gegenwart der Oxalat-Ionen hat keinen störenden Einfluß, die Titration der Haloid-Ionen ist daher ebenso ausführbar, als wären sie ganz allein in der Lösung. Zu den Bestimmungen verwendeten wir Natriumchlorid-, Kaliumbromid-, Kaliumjodid- und Natriumoxatlösungen. Als Indikatoren wurden Lösungen folgender Farbstoffe verwendet: Für Chlorid-Ionen Thioflavin S (10–15 Tropfen), Erythrosin (8–10 Tropfen) und Eosin bläulich (8–10 Tropfen). Außer den vorerwähnten benutzen wir folgende Indikatorlösungen für Bromid-Ionen: Primulin (10–12 Tropfen); für Jodide Fluorescein-Natrium (8 bis 10 Tropfen) und Thioflavin S (8–10 Tropfen).

Die blaue Farbe von Thioflavin S in Gegenwart von Chlorid-Ionen verblaßt im Äquivalenzpunkt mit Bromid-Ionen noch auffälliger und geht in eine gelbliche Farbe über. In Gegenwart von Jodid-Ionen erlischt sie scharf und plötzlich.

Die grüne Farbe des Erythrosins erlischt in Gegenwart von Chlorid- oder Bromid-Ionen im Äquivalenzpunkt scharf und plötzlich.

Die grüne Farbe des Eosins bläulich verhält sich gegenüber Chlorid- und Bromid-Ionen wie das Erythrosin.

Die blaue Farbe des Primulins verhält sich gegenüber Bromid-Ionen wie Thioflavin S.

Die gelbgrüne Farbe des Fluorescein-Natriums verblaßt in Gegenwart von Jodid-Ionen beim Erreichen des Äquivalenzpunktes.

Die meist charakteristischen Resultate fassen wir in Tabelle V (S. 183) zusammen. Die übrigen Daten entsprechen diesen.

Die Ergebnisse beweisen, daß die Haloide argentometrisch auch in Gegenwart von Oxalat-Ionen genau bestimmbar sind. Die entsprechenden Indikatoren sind für Chlorid- oder Bromid-Ionen Erythrosin und Eosin

bläulich; für Jodid-Ionen Thioflavin S. Die anderen, in unserer früheren Arbeit (1) mitgeteilten Indikatoren können nur in solchen Fällen angewendet werden, in denen die oben erwähnten nicht zur Verfügung stehen, da sie die gewohnten Fehlergrenzen übersteigen.

Wir haben auch die Bestimmung der Haloid-Ionen neben Cyanid- und Chromat-Ionen versucht, doch führten diese Versuche zu keinem Ergebnis. Den Grund können wir bei den Chromat-Ionen in der stark auslöschenden Wirkung, bei den Cyanid-Ionen in der nahe gelegenen Löslichkeitsgrenze gegenüber den Silbersalzen suchen. Auch ist es möglich, daß die Ausfällung dieser Niederschläge in den erwähnten Medien nicht ganz entsprechend ist.

Zum Abschluß möchten wir erwähnen, daß die Indikatoren in einigen Fällen nicht so scharf anzeigen wie bei den einzelnen Ionen,

sondern etwas blasser. Doch zeigen sie auch in diesen Fällen für ein normales Auge gut wahrnehmbare Farbänderungen.

Von den in unseren früheren Arbeiten (1) erwähnten Indikatoren konnten wir mit Phloxin B.B.N. und Trypaflavin keine brauchbaren Resultate erhalten.

Die hier angeführten Ergebnisse zeigen, daß man im ultravioletten Licht solche Ionen nebeneinander titrimetrisch bestimmen kann, deren Bestimmung bei Tageslicht nicht ausführbar ist. Noch wichtiger wird diese Bestimmungsart, wenn man bedenkt, daß gewisse farbige Ionen die Reaktion nicht stören. Hierdurch werden viele langwierige Analysen vereinfacht und bedeutend abgekürzt. Das Arbeitsgebiet scheint durch Aufsuchung neuer, entsprechender Indikatoren noch erweitert werden zu können, was wir bei den einfachen Fällen bereits erwähnt haben (1).

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Literaturverzeichnis.

(1) E. A. Kocsis, Gy. Zádor und J. F. Kallós, diese Ztschrift. 126, 138 (1943).

(2) K. Fajans, Adsorptionsindikatoren für Fällungstitrationen, in: Neuere maßanalytische Methoden. Die chemische Analyse XXXIII, 2. Aufl., S. 175 (1937).

(3) P. W. Danckwörtt, Luminescenz-Analyse im filtrierte ultravioletten Licht, 4. Aufl. (1940).

Tabelle V.

Zusammen gemessen		Verbraucht
0,1 n-NaCl-Lösung	0,1 n-Na ₂ C ₂ O ₄ -Lösung	0,1 n-AgNO ₃ -Lösung
ccm	ccm	ccm
5	5	5,00
5	5	5,00
5	5	4,98
10	10	10,00
10	10	10,01
10	10	9,99
20	20	20,00
20	20	20,01
20	20	20,00

Die Salicylsäure als Urtitersubstanz in der Jodometrie.

Von

Emil Latiu.

[Eingegangen am 22. Februar 1943.]

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde die o-Chlorbenzoesäure als Standardsubstanz für die jodometrische Einstellung von Thiosulfatlösungen vorgeschlagen. In der vorliegenden Arbeit möchte ich über die bei der Benutzung der Salicylsäure als Urtitersubstanz in der Jodometrie erhaltenen Ergebnisse kurz berichten.

Die Verwendung von Säuren für die Titerstellung der Thiosulfatlösungen beruht bekanntlich auf der sich nach folgender Gleichung abspielenden Reaktion:



Die abgeschiedene Jodmenge wird dann mit Thiosulfatlösung nach der üblichen Methode titriert. Chemisch-kinetische Untersuchungen²⁾ zeigen, daß diese Reaktion fast augenblicklich verläuft.

Liegt die Stärke der reagierenden Säure nicht unter einem günstigen Grenzwert, so verläuft die Reaktion (1) in Gegenwart von überschüssigem Jodat-Jodid vollständig von links nach rechts.

Da nun die Ionisationskonstante der Salicylsäure ($K_{25} = 1,06 \cdot 10^{-3}$) der der o-Chlorbenzoesäure ($K_{25} = 1,30 \cdot 10^{-3}$) fast gleich ist, so ist anzunehmen, daß sich auch die Salicylsäure als Standardsubstanz für die Einstellung von Thiosulfatlösungen verwenden läßt. Diese Vermutung ist umso mehr berechtigt, als I. M. Kolthoff³⁾ auch die Salicylsäure unter die jodometrisch genau zu bestimmenden organischen Säuren einreicht. Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche haben tatsächlich die Brauchbarkeit der Salicylsäure als jodometrische Standardsubstanz vollkommen erwiesen. Um aber genaue Ergebnisse zu erhalten, muß man die Jodtitration gleich nach der Ausführung der Reaktion (1) vornehmen. Die Vorsichtsmaßnahme von I. M. Kolthoff, daß man etwa 30 Min. abwarten soll, damit diese Reaktion vollständig abgelaufen ist, erwies sich in diesem Falle als unzuweckmäßig. Wie weiter unten gezeigt wird, erhält man dann stets zu hohe Titerwerte für die Thiosulfatlösung.

Es sei noch hervorgehoben, daß chemisch reine Salicylsäure leicht erhältlich oder durch Sublimation herstellbar ist. Dank dieser vorzüglichen Eigenschaft konnten J. Rosický und J. Tamchyna⁴⁾ sowie S. Škramovský⁵⁾ schon früher diesen Stoff als Standardsubstanz für

¹⁾ I. G. Murgulescu und E. Latiu, diese Ztschrft. **125**, 267 (1943). —

²⁾ R. Rieder, Journ. physic. chem. **34**, 2111 (1940). — ³⁾ Die Maßanalyse, II, 2. Aufl., S. 410 (1931). — ⁴⁾ Chem. Listy **25**, 468 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 363 (1933). — ⁵⁾ Collect. Trav. Chim. Tchécoslovaquie **5**, 143 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 578 (1933).

die Acidimetrie empfehlen. Für die folgenden Versuche habe ich ein Präparat „purissimum“ von Schering benutzt, das vor der Benutzung durch Sublimation gereinigt wurde.

Die Titrationsen sind nach der folgenden Vorschrift ausgeführt worden: Eine genau abgewogene Salicylsäuremenge (0,3—0,5 g) wird in einem Erlenmeyerkolben in 5—7 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit 5—7 ccm einer 10 m-Kaliumjodidlösung und dann mit 5—7 ccm 3%iger Kaliumjodatlösung versetzt. Das frei gewordene Jod wird sofort mit der zu titrierenden Thiosulfatlösung, in Gegenwart von Stärke als Indikator, titriert.

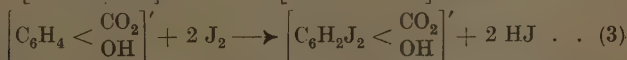
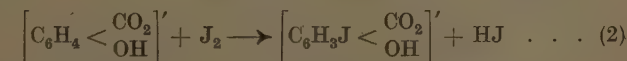
In der Tabelle I sind die nach dieser Arbeitsvorschrift erhaltenen Ergebnisse angeführt. In der ersten Spalte sind die Einwagen a, in der zweiten die entsprechenden Äquivalenzvolumina V_e der Thiosulfatlösungen und in der letzten Spalte die sich ergebenden Titerwerte angegeben.

Tabelle I.

Ein Vergleich der nach der Salicylsäuremethode erhaltenen Titerwerte mit dem nach der Dichromatmethode ermittelten Titer derselben Thiosulfatlösung beweist die Brauchbarkeit der Salicylsäure als Ur-titersubstanz für die Jodometrie.

Ich habe oben bemerkt, daß man zu hohe Titerwerte für die Thiosulfatlösung erhält, wenn die Titration des nach der Reaktion (1) abgeschiedenen Jods nach langem

Stehen vorgenommen wird. Dieses Verhalten ist auf folgende, zwischen Jod und Salicylsäure-Anion sich abspielende Nebenreaktionen zurückzuführen:



Wenn auch diese chemischen Vorgänge bei Zimmertemperatur sehr langsam verlaufen, konnte ich sie trotzdem sicher nachweisen. In mehreren Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenen Stopfen gab man zweckmäßig zu denselben Mengen einer etwa 0,2 n-Natriumsalicylatlösung dieselben, genau abgemessenen Volumina einer Jodlösung, verschloß die Kolben gut

a g	V_e	T (g/ccm)
0,3717	26,33	0,025381
0,3917	27,75	0,025378
0,4828	34,20	0,025387
0,3958	28,02	0,025396
0,5379	38,11	0,025375
0,5746	40,68	0,025395
0,3426	24,25	0,025401
0,4482	31,73	0,025396
0,3856	27,31	0,025395
0,3141	22,23	0,025403
Mittelwert:		0,0253897
Gefunden nach der Dichromatmethode:		0,0253952

und bewahrte sie im Dunkeln auf. Nach einem bestimmten, für jeden Kolben verschiedenen Zeitraum wurde das Jod mit Thiosulfat titriert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengestellt. In der ersten Spalte ist das verwendete Volumen der Salicylsäurelösung, in der zweiten das der Jodlösung und in der vierten das Äquivalenzvolumen der Thiosulfatlösung angegeben; die dritte Spalte enthält die in Stunden ausgedrückte Reaktionsdauer.

Tabelle II.

V _S (ccm)	V _J (ccm)	t Stunden	V _A (ccm)	Bemerkung
20,0	25,0	0	20,42	
"	"	1	20,30	
"	"	2	20,20	
"	"	24	19,00	Es fällt ein nadelförmiger Niederschlag aus
"	"	166	18,10	

Aus den angeführten Versuchen geht ohne weiteres hervor, daß in der gemeinsamen Lösung von Salicylat und Jod eine Jodierung des Salicylringes nach einer oder den beiden durch die Gleichungen (2) und (3) wiedergegebenen Reaktionen stattfindet. Diese störenden Vorgänge verlaufen aber so langsam, daß sie die Genauigkeit der Titration nicht beeinträchtigen können, wenn die Titration des abgeschiedenen Jods sofort vorgenommen wird.

Temeschburg, (Rumänien), Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. Edith Kroupa.

Literatur. R. Strebing, Praktikum der qualitativen chemischen Analyse einschließlich Mikro- und Tüpfelreaktionen. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage, VIII, 160 Seiten, mit 23, zum Teil farbigen Abbildungen und 5 Tabellen. Preis geh. RM. 6.—. Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. II. Teil: Maßanalyse, Elementaranalyse, Colorimetrie. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. VIII, 112 Seiten, mit 38 Abbildungen. Preis geh. RM. 2.80. Verlag von Franz Deuticke, Wien 1943.

Das Praktikum der qualitativen chemischen Analyse, auf das beim ersten Erscheinen an dieser Stelle¹⁾ nachdrücklich hingewiesen worden ist,

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 119, 126 (1940).

liegt jetzt in zweiter Auflage vor. Diese bringt außer der Einführung neuer bewährter Reaktionen eine für den Anfängerunterricht bestimmte vereinfachte Tabelle des Schwefelwasserstoffganges zur Auffindung der Kationen, die der Verfasser auf Grund seiner reichen Erfahrungen im Unterricht bestens empfiehlt. Während in der ersten Auflage nur den Metallen bei der Besprechung der einzelnen Reaktionen kurze Abschnitte mit ihren für den Analytiker wichtigen Eigenschaften vorangestellt waren, sind diesmal auch bei den Nichtmetallen entsprechende Einführungen gegeben worden.

Auch von dem Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, das an dieser Stelle¹⁾ bei seinem ersten Erscheinen angezeigt worden ist, liegt der zweite Teil (Maßanalyse, Elementaranalyse, Colorimetrie) in zweiter Auflage vor. Diese ist sehr sorgfältig durchgesehen und um eine Reihe neuer Verfahren vermehrt worden. So sind neue Abschnitte eingefügt worden über die maßanalytische Verwendung von Cerisulfat als Titerlösung unter Anwendung von Redoxindikatoren, die maßanalytischen Adsorptionsverfahren, die Ammoniakdestillation unter Verwendung des Parnas-Apparates²⁾, und anderes mehr.

Die beiden Bände des vortrefflichen Leitfadens werden sich sicherlich auch in der neuen Auflage viele Freunde erwerben, und zwar nicht nur unter den Studierenden, sondern auch unter den Dozenten und den in der Praxis stehenden Fachgenossen.

Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. Sechste verbesserte und vermehrte Auflage. XIX, 294 Seiten mit 96 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1942. Preis geb. RM. 16.—.

Die neue sechste Auflage des Buches von Erich Müller, „Die elektrometrische Maßanalyse“, unterscheidet sich von der vorigen³⁾ vor allen Dingen dadurch, daß an die Stelle der Netztafeln, die dem raschen Auffinden einer gesuchten Titrationsreaktion dienen, Tabellen getreten sind, die bei der großen Zahl der heute in Betracht kommenden reagierenden Stoffe handlicher sind und das Suchen einer bestimmten Reaktion mindestens ebenso leicht machen wie die früheren Netztafeln. Im Vorwort findet man auf Seite IX die Anweisung zur Benutzung der Tabellen. Der theoretische Teil, der etwa $\frac{1}{4}$ des Buches umfaßt, behandelt die Messung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente, die Einzelpotentiale, die Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstanten einer chemischen Reaktion und den Normalpotentialen ihrer Teilreaktionen, das Gleichgewichtspotential einer chemischen Reaktion, das Umschlagspotential, die Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials von dem Fortschritt der Titration, die experimentelle Bestimmung des Umschlagspotentials, das Umschlagspotential als Indikator für die maßanalytische Bestimmung, die Bedingungen für die Verwendung einer chemischen Reaktion zur potentiometrischen Titration, die einzuschlagenden Wege, wenn eine Indikatorelektrode auf einen

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 110, 40 (1937). — ²⁾ J. K. Parnas, diese Ztschrft. 114, 261 (1938). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 91, 350 (1933).

bestimmten Vorgang nicht anspricht, den Potentialsprung, die Bestimmung mehrerer Stoffe nebeneinander. Der zweite Teil, der etwa $\frac{1}{8}$ des Buches ausmacht, bringt die Methoden der praktischen Ausführung, und zwar die folgenden sieben verschiedenen Verfahren: Die Aufnahme der Potentialkurve und das Aufsuchen ihres Wendepunktes, die Bestimmung mit Umschlagselektrode und Stromzeiger, die Gegenschaltung des Umschlagspotentials, die bimetallischen und monometallischen Elektrodenpaare, die Differenztitration, die gebremsten Elektroden, die Dead-stop-Methode. Den restlichen größeren Teil des Buches nimmt die Zusammenstellung der Reaktionen ein, die auf ihre Verwendung zur potentiometrischen Titration untersucht worden sind; sie ist eingeteilt in drei Kategorien: Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen, Oxydo-Reduktionsreaktionen und Reaktionen zwischen Säuren und Basen. Ein Namenverzeichnis bildet den Schluß des Buches. Daß der verdienstvolle Verfasser sein Werk auf den neuesten Stand gebracht hat, in dem alle wesentlichen Arbeiten berücksichtigt worden sind, bedarf keiner Erwähnung. Das Buch gehört zu den Standardwerken der analytischen Chemie.

C. Schaefer, L. Bergmann und W. Kliefoth, Grundaufgaben des physikalischen Praktikums. Zweite Auflage. VI, 218 Seiten mit 182 Abbildungen. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1943. Preis geb. RM. 5.50.

Das vorliegende, von C. Schaefer und L. Bergmann herausgegebene, von W. Kliefoth bearbeitete Buch bringt eine mustergültige Sammlung von etwa 70 Aufgaben aus den verschiedenen Gebieten der Physik. Nach einer Einleitung, in der die Maßsysteme sowie Meßgenauigkeit und Meßfehler behandelt werden, folgen 27 Aufgaben aus dem Gebiet der Mechanik und Akustik, angefangen mit der Dickenmessung mittels der Schieblehre, endigend mit der Bestimmung der Schwingungszahl einer Stimmgabel mit dem Monochord. Weitere 10 Aufgaben sind der Wärmelehre entnommen. Zunächst ist der lineare Ausdehnungskoeffizient zu bestimmen, zuletzt die Luftfeuchtigkeit unter Heranziehung verschiedener Apparate zu ermitteln. In das Gebiet der Optik fallen 12 Aufgaben. Begonnen wird hier mit der Bestimmung der Brennweite von Sammel- und Zerstreuungslinsen. Die letzte Aufgabe ist eine photometrische, die Messung von Lichtstärken und des optischen Wirkungsgrades von Glühlampen. Den Schluß machen 20 Aufgaben aus dem Gebiet der Elektrizität. Der einfachen Widerstandsmessung durch Vertauschung folgen schwierigere Aufgaben, zuletzt Messungen an Elektronenröhren. 18 verschiedene, sehr nützliche Tabellen und ein als „Sachweiser“ bezeichnetes Inhaltsverzeichnis stehen am Schluß des Buches. Da die erste Auflage innerhalb eines Semesters vergriffen war, liegt jetzt schon die zweite Auflage vor, die ein fast unveränderter Abdruck der ersten ist. Da das Buch eine oft schmerzlich empfundene Lücke ausfüllt, wird es zweifellos bald einen großen Kreis von Freunden finden.

H. Sirk, Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik.

Dritte Auflage. XII, 282 Seiten, mit 126 Abbildungen und 1 Ausschlagtafel. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1942. Preis geb. RM. 11.50.

Im vorigen Jahr konnte an dieser Stelle¹⁾ das Erscheinen der zweiten Auflage dieses Buches angezeigt werden. Heute liegt nun bereits die dritte Auflage vor, die in verschiedener Hinsicht Erweiterungen erfahren hat. Die von Fachgenossen in Besprechungen geäußerten Wünsche haben zum größten Teil Berücksichtigung erfahren können, wenn auch auf das stöchiometrische Rechnen aus Raumangel nicht eingegangen worden ist. Die rasche Folge der Auflagen beweist, daß das Buch einem wirklichen Bedürfnis entspricht. R. Fresenius.

Mikrochemische Apparate. Über ein lichtelektrisches Mikrophotometer für technischen Gebrauch wird von G. Hansen²⁾ berichtet. Der Apparat ist zum raschen Ausphotometrieren von Spektrallinien bestimmt und erlaubt dadurch, daß die Bilder von Spektrum und Galvanometermarke in gleicher Blickrichtung liegen und somit Einstellung und Ablesung sehr vereinfacht sind, die Bearbeitung von 10 Linien je Minute. Diese hohe Geschwindigkeit ist für gewisse technische Erfordernisse (z. B. Kontrolle der Gußstahlherstellung) von sehr großer Bedeutung.

Ein neuer Mikroschmelzpunkt- und Sublimationsapparat mit vollständig eingebautem Thermometer wurde von L. Fuchs³⁾ konstruiert. Da zur Temperaturmessung in derartigen Apparaten prinzipiell sowohl das Quecksilberthermometer als auch das Thermoelement geeignet ist, bei thermoelektrischer Temperaturmessung aber eine Menge verschiedener Fehlerquellen berücksichtigt werden muß und außerdem das hierzu erforderliche Millivoltmeter verhältnismäßig teuer ist, greift der Verfasser auf das Quecksilberthermometer zurück, das er jedoch zwecks Umgehung von Korrekturen vollständig in Ringform in die Heizplatte einbaut. Der Apparat, der außer Schmelzpunktsbestimmungen auch das Sublimieren zwischen Deckgläschen und das Abdampfen von Lösungen in kleinen Sublimationsnäpfchen mit nachfolgender Sublimation des Rückstandes gestattet, besteht aus einer elektrisch geheizten Metallplatte, die in eine den Heizkörper enthaltende Metalldose eingebaut ist. Die Grundplatte dieser Dose ist isoliert und ruht auf drei Asbestfüßchen. Die Metallplatte wird vom Rand der Dose überragt und weist eine Nut zur Aufnahme des Thermometers (Form eines Kreises mit Radius) auf. Ferner ist sie mit zwei geschwärzten zylindrischen Bohrungen von 12 mm Durchmesser und 2 bzw. 3 mm Tiefe zur Aufnahme von Sublimationsnäpfchen aus Glas versehen und wird durch Auflegen einer Glasplatte mit mattiertem Rand geschützt. Die Quecksilberkugel des in der Nut liegenden Kreisthermometers befindet sich ungefähr in der Mitte der Metallplatte und die Skaleneinteilung (0—360°) ist in dem Bereich des Halbkreises, der dem Beobachter näher liegt, auf der Außenseite des Thermometers eingätzt, während der Rest die Einteilung auf der Innenseite trägt. Die Temperatur wird mittels

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 124, 113 (1942). — ²⁾ Angew. Chem. 52, 120 (1939). — ³⁾ Mikrochim. Acta 2, 317 (1937).

einer auf der Deckglasplatte verschiebbaren Auflegelupe abgelesen. Die Anordnung erfordert also die Beobachtung im seitlich einfallenden Licht, weshalb man als Unterlage für die zwischen Deckgläschen (höchstens 20 zu 20 mm groß, 0,1—0,2 mm dick) befindliche Substanz ein geschwärztes, auf Hochglanz poliertes Metallplättchen (25 zu 25 mm) verwendet, das zwischen den beiden Bohrungen liegt und gegebenenfalls ausgewechselt werden kann. Die Konturen der Substanz erscheinen dadurch hell. Die erforderlichen Manipulationen, auch auf der heißen Heizplatte, führt man mittels einer Flachpinzette aus, deren Enden in einem Winkel von etwa 45° abgebogen sind. Den ganzen Apparat stellt man auf eine Eternitplatte, die ihrerseits auf den Mikroskoptisch aufgesetzt und dort beliebig verschoben werden kann. Beleuchtet wird der Heiztisch bei ungenügendem Tageslicht möglichst schräg mit Hilfe einer seitlich oben aufgestellten Mikroskopierlampe oder einer abgeschirmten Tischlampe aus mindestens 15 cm Entfernung, was meist auch schon die Temperaturablesung ermöglicht. Für die erforderliche 60—100fache Vergrößerung genügt jedes einfache Mikroskop (gegebenenfalls verwendet man wegen des durch die Dicke der Abdeckglasplatte festgelegten geringsten Objektivabstandes Spezialokulare).

Zur Schmelzpunktbestimmung adjustiert man den Apparat auf dem Mikroskoptisch, legt die Deckgläschen mit der Substanz auf das dunkle Metallplättchen, kontrolliert das Blickfeld und schiebt die Abdeckglasplatte dann von der Seite her über den Rand der Heiztischdose. Man reguliert die Temperatur so, daß ab 5—10° unter dem Schmelzpunkt je Minute eine Steigerung von nur etwa 2° eintritt, während vorher das Thermometer um 20 und mehr Grade je Minute steigen darf (für die mit verschiedenen Stromstärken erreichbaren Temperaturbereiche, in denen je Minute nur mehr eine Steigerung von etwa 2° eintritt, gibt der Verfasser eine Tabelle). Um die Temperatur ablesen zu können, ohne das Auge vom Okular zu nehmen, dreht man die Eternitplatte samt Heizdose so, daß der für die Ablesung in Frage kommende Skalenbereich bzw. die dort befindliche Lupe unter das freie Auge zu liegen kommt.

Außer der Sublimation bei Atmosphärendruck ist unter Verwendung einer Mikrovakuumglocke nach L. Kofler¹⁾ eine Sublimation bei vermindertem Druck möglich. Auch ein Abdampfen organischer Lösungsmittel kann man in Sublimationsnapfchen, die in die beschriebenen Bohrungen eingesetzt werden, durchführen, indem man den Heiztisch etwas höher erhitzt, als dem Siedepunkt des Lösungsmittels entspricht, und dann die Lösung aus einer Capillare langsam in das Schälchen eintropft. Erst nach Verdunsten des vorhergehenden Tropfens läßt man den nächsten einfallen. Nach Abdampfen der gesamten Flüssigkeit wird ein Deckgläschen darübergelegt und der Heiztisch zur Sublimation entsprechend höher erhitzt. Da auch der Boden der Bohrungen geschwärzt ist, sieht man das Sublimat hell auf dunklem Grund. Die mit dem Apparat für verschiedene Substanzen ermittelten Schmelzpunkte stimmen sowohl

¹⁾ L. Kofler und W. Dernbach, *Mikrochemie* 9, 345 (1931); vgl. diese *Ztschrft.* 99, 361 (1934).

mit den Literaturangaben als auch untereinander (je 4 bzw. 3 Bestimmungen) sehr gut überein, und zwar betragen unter 200⁰ die Abweichungen höchstens $\pm 1^0$, während darüber Schwankungen von $\pm 2^0$ möglich sind.

Edith Kroupa.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. A. Eichler.

Über den Nachweis und die Bedeutung von Phosphor- und Arsenspuren in metallischem Platin hat auf einer Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten in Freiburg Joseph Fischer einen Vortrag gehalten, über den an dieser Stelle¹⁾ nach einem Referat in der Zeitschrift „Angewandte Chemie“ berichtet worden ist. Der Berichterstatter hat dabei sein Bedauern darüber ausgesprochen, daß über die Durchführung der Untersuchungen nähere Angaben nicht gemacht worden sind. Diese finden sich aber, wie ich nachträglich feststellen muß, in einer Arbeit desselben Autors, die einige Zeit später an anderer Stelle²⁾ erschienen ist. Ich weise deshalb ausdrücklich auf diese Veröffentlichung hin und teile ergänzend folgendes mit: Zum Nachweis von Phosphorspuren im Platin wird der Phosphor als Ammoniumphosphormolybdat gefällt, nachdem das Platin durch Reduktion mit Hydrazinchlorid entfernt worden ist. Fischers Arbeitsvorschrift lautet: „Man löst 0,1—0,2 g Platin im Reagensglas (40 ccm Inhalt) bei Wasserbadtemperatur in 8 ccm Königswasser (Dauer 8—12 Std.). Nach Zugabe von 0,1 g Soda raucht man zum Vertreiben der Salpetersäure 3mal mit Salzsäure bis fast zur Trockne ab, nimmt mit 3 ccm Wasser auf, versetzt mit etwa 0,3 g Hydrazinchlorid und kocht auf. Die beginnende Reduktion ist an der Dunkelfärbung kenntlich. Der heißen Lösung setzt man tropfenweise Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zu, wobei man zur Vermeidung einer Spiegelbildung an der Glaswand das Ammoniak ohne zu schütteln in die Mitte der Flüssigkeit einfallen läßt. Zum völligen Ausreduzieren allen Platins kocht man noch einmal auf, wobei bei genügendem Zusatz von Hydrazinchlorid die überstehende Flüssigkeit farblos und klar wird und das Platin sich so zusammenballt, daß man ohne Verwendung eines Filters in ein gleiches Reagensglas dekantieren und den Rückstand mit wenig Wasser auswaschen kann. Die Lösung wird unter Zusatz von jeweils 2 Tropfen Salpetersäure 3mal eingedampft, um Salzsäure und Ammoniumsalze zu vertreiben. Darauf wird mit 2—3 Tropfen Wasser aufgenommen und der durch Zentrifugieren völlig geklärten Lösung im Mikroreagensglas (2,5 ccm Inhalt) 2—3 Tropfen salpetersaure Ammoniummolybdatlösung (7,5%ig, ammoniumnitrat-haltig) zugefügt und auf 40° erwärmt. Bei Gegenwart größerer Phosphormengen ($> 5 \gamma$) tritt sofort eine Gelbfärbung und sehr schnell eine gelbe Fällung auf. Bei geringeren Mengen bildet sich der gelbe Niederschlag erst nach mehrstündigem Stehen. Aus dem Volumen des gelben Nieder-

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 126, 39 (1943). — ²⁾ Chem. Fabrik 11, 406 (1938).

schlages läßt sich die Phosphormenge — durch Vergleich mit den durch Fällung von Lösungen bekannten Gehalts unter gleichen Bedingungen erhaltenen Niederschlägen — leicht näherungsweise schätzen. Erfassungsgrenze: 1 γ Phosphor in 0,1 g Geräteplatin.“

Zum Nachweis von Arsenspuren im Platin wird die Arsenprobe nach Gutzeit herangezogen, nachdem das Platin als Platinsalmiak ausgefällt und dieser zu Metall reduziert worden ist. Fischer gibt die folgende Arbeitsvorschrift: „Die von K. Uhl¹⁾ vorgeschlagene Ausführungsform der Arsenprobe hat sich in jeder Beziehung bewährt. Füllt man allerdings die Lösung des Platins in Königswasser nach dem Entfernen der Salpetersäure durch Abrauchen mit Salzsäure (s. o.) unmittelbar in das Entwicklungsgefäß, so erhält man erst bei Anwesenheit von mindestens 5 γ Arsen positive Ergebnisse, weil das Platin den Arsenwasserstoff oxydiert bzw. seine Bildung verhindert. Fällt man aber erst das Platin im Reagensglas mit Ammoniak in geringem Überschuß (0,5—1 ccm), reduziert den Platinsalmiak mit Hydrazinchlorid (0,3 g) und bringt die von der Neutralisation noch warme Lösung samt Niederschlag in das Gutzeitsche Entwicklungsgefäß, so wird die Empfindlichkeit des Nachweises verzehnfacht.“

Die Bestimmung der Arsenmenge durch Vergleich der Färbung des Quecksilberbromidpapiers mit einer Vergleichsskala ist sehr gut möglich. Es ist nur zu beachten, daß zur vollständigen Verflüchtigung allen Arsens unter den hier vorliegenden Versuchsbedingungen nicht 2, sondern rund 8 Stdn. erforderlich sind. Erfassungsgrenze: 0,5 γ Arsen in 0,1 g Geräteplatin.“

R. Fresenius.

Stahl und Eisen. Als maßanalytische Mikromethode haben M. H. Kalina und T. L. Joseph²⁾ die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl ausgearbeitet, wobei sie das bei der Verbrennung von 1 g Stahl entstandene Kohlendioxyd ebenfalls in Baritlauge auffangen und dann die Lauge aus einer Mikrobürette mit Salzsäure titrieren. Die Dauer einer Bestimmung wird mit 15—20 Min. angegeben, als Genauigkeit 0,002% bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,03—0,1%.

Mit der Aufgabe, die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung in Stahl und Ferrolegierungen zu steigern, beschäftigt sich auch eine Arbeit von Ch. Long³⁾. Nach eingehender Besprechung der bei der Verbrennung maßgebenden Faktoren und Einflüsse schlägt der Verfasser eine Reihe von Verbesserungen und Abänderungen der in der Literatur empfohlenen Arbeitsweise vor, wobei besonders auf die von G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman und H. A. Bright⁴⁾ angegebene Methode Bezug genommen wird. Zunächst werden als Zuschlag empfohlen: Durch Wasserstoffreduktion hergestelltes Eisenpulver, Zink, Zinnfolie, und zwar soll auf 3 g der Probe das Doppelte oder Dreifache ihres Gewichtes an Zuschlag genommen werden. Für viele Fälle hat sich auch ein Gemenge von 2 g Zinn

¹⁾ Angew. Chem. 50, 164 (1937); vgl. diese Ztschrft. 126, 39 (1943). — ²⁾ Blast Furnace Steel Plant 27, 347 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 913 (1939). — ³⁾ Chim. et Ind. 45, Nr. 3 bis, 190 (1941). — ⁴⁾ Chemical analysis of iron and steel (1931).

und 1 g Eisen auf 3 g der zu verbrennenden Legierung bewährt. Die zugeführte Sauerstoffmenge soll 3 l in der Minute betragen. Als gutes Absorptionsmittel für die schnell geleitete Verbrennung wird ein Gemisch aus gleichen Raumteilen von zerstoßenem Natriumhydroxyd und Holzmehl mit dem Feinheitsgrad Sieb 60 empfohlen. Eine Verbrennungstemperatur von etwa 1100° hat sich nach des Verfassers Versuchen als für alle Fälle hinreichend erwiesen. Vor übermäßigen Wärmeverlusten schützt eine möglichst dicke Wandung des Schiffchens und ein Belag von Zinkoxyd auf dessen Innenseite.

Die Probe soll grobkörnig sein, mit den Zuschlägen gut durchgemischt und in gehäufelter Schicht in dem Schiffchen verteilt werden. Auf die angegebene Weise wird eine sehr schnelle Verbrennung von 4–5 Min. Dauer bei niedriger Temperatur erreicht, die für alle Legierungen in Einzel- und Reihenuntersuchungen anwendbar ist, mit der auch Kohlenstoffgehalte von unter 0,05% noch genau genug bestimmt werden können. Nachteilig ist dabei aber vor allem die starke Erwärmung des Absorptionsmittels bei höheren Kohlenstoffgehalten. Um die dadurch bedingten Fehler auszuschalten, empfiehlt es sich, das Absorptionsgefäß vor und nach der Analyse durch Ausführung einer Vorverbrennung unter genau den gleichen Bedingungen zu wägen. Ferner stört das Mitgerissenwerden von Oxydstaub; diesem Mißstand kann durch ein eingefügtes Glaswollefilter begegnet werden. Und um die starke Verschmutzung des Porzellanrohres zu verhindern, nimmt man ein solches von größerem Durchmesser und schiebt Stücke von passendem, entsprechend geringerem Durchmesser hinein. Die Genauigkeit der von Ch. Long angegebenen Methode erreicht $\pm 0,002\%$. Die Gesamtapparatur, wie sie im Sinne der Ausführungen des Verfassers aufgebaut wurde, setzt sich aus folgenden Teilen zusammen: Der einer Sauerstoff-Flasche mit Reduzierventil entnommene Sauerstoff strömt zunächst von oben her durch ein Absorptionsgerät, wie es auch für die Wägung benutzt wird, und dann durch das Anschlußrohr eines Quecksilbermanometers. Von da gelangt er in das 800 mm lange und innen 35 mm (außen 40 mm) weite Verbrennungsrohr. In der Mitte dieses Rohres befindet sich das 100 mm lange, 20 mm breite und 12 mm tiefe Porzellan-schiffchen. Der das Austrittsende des Verbrennungsrohres abschließende Gummistopfen, durch den das Gasaustrittsrohr führt, ist durch eine an seiner Vorderseite befindliche Asbestscheibe vor zu starker Hitzeeinwirkung geschützt. Das Gasaustrittsrohr ist mittels Gummischlauchs mit einem mit Glaswolle gefüllten Rohr von 200 mm Länge und 40 mm Durchmesser verbunden. Das aus diesem Staubfilter oben austretende Gas gelangt dann in eine Waschflasche von 200 ccm Inhalt. In dieser befinden sich 60 ccm einer Mischung von 5 g Chromsäure, 30 ccm Wasser und 110 ccm konz. Schwefelsäure. Auf diese Waschflasche folgt eine leere, kleine Sicherheitswaschflasche, der sich ein mit Magnesiumperchlorat gefülltes Rohr von 20 mm Durchmesser anschließt. Zu beiden Seiten des Trocknungsmittels befinden sich Wattebüsche. Das aus diesem Trocknungszylinder oben austretende Gas gelangt jetzt von oben her in das eigentliche Absorptionsgefäß. Dieses besteht aus einem oben zu einem Rohr ver-

jüngten Glaszylinder, der auf der unteren Seite mit einem einmal durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Auf diesem Stopfen liegt zwischen zwei Sinterscheiben zunächst eine 15 mm dicke Schicht von Magnesiumperchlorat und darüber die aus 1 Gewichtsteil Holzmehl und 2 Gewichtsteilen zerstoßenem (Siebweite 40) Natriumhydroxyd bestehende Absorptionsmischung. Zum Schluß folgt hinter dem Absorptionsgefäß noch ein Strömungsmesser mit einer Capillare, die auf eine Geschwindigkeit von 3 l in der Minute unter einem Druck von 10 cm Wassersäule eingestellt ist. Über die Maße des Absorptionsgefäßes macht der Verfasser keine Angaben, jedoch läßt ein Vergleich aus der Zeichnung auf einen Durchmesser von 30 mm und eine Länge, bis zum Beginn der Verjüngung gemessen, von 100 mm schließen.

Einen neuartigen Weg zur Bestimmung des Kohlendioxyds bei der Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl haben P. L. Günther und W. Rebentisch¹⁾ angegeben, nämlich die Abscheidung durch Tiefkühlung und Abpumpen des Unkondensierten. Das Kohlendioxyd wird anschließend gasvolumetrisch über Quecksilber gemessen. Das Verfahren wurde für die Makro- und Mikroanalyse ausgearbeitet. Als Makromethode ist es 50mal genauer als die üblichen Verfahren, als Mikromethode erreicht es mindestens die gleiche Genauigkeit wie die bekannten Makromethoden. Die Analyse dauert einschließlich der Vorbereitungen 30 Minuten. Das Arbeiten nach der beschriebenen Methode erfordert große Sorgfalt und genaues Einhalten der Arbeitsbedingungen, desgleichen der Aufbau der kompensiösen Apparatur.

Einen interessanten Beitrag zur Frage der Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl liefern auch die Bemühungen, unter Umgehung der chemisch-analytischen Methoden aus physikalischen Eigenschaften des Probegutes auf dessen Kohlenstoffgehalt Schlüsse zu ziehen. So benutzen B. A. Rogers, K. Wentzel und J. P. Riott²⁾ die Koerzitivkraft³⁾ von Proben unlegierten Siemens-Martins-Stahls zur Schnellbestimmung des Kohlenstoffgehaltes. Für Werksversuche wurde statt der Koerzitivkraft der Entmagnetisierungsstrom benutzt, der zur Erzeugung des entmagnetisierenden Feldes notwendig war. Der Verlauf der Kurve Kohlenstoffgehalt — Koerzitivkraft bzw. Entmagnetisierungsstrom ist nicht geradlinig, sondern hat bei 0,23% Kohlenstoff einen Knick. Die Fehlergrenze des Verfahrens liegt bei 0,01 bis 0,02%; geringe Mengen Aluminium, Mangan, Kupfer bis 0,3% stören angeblich nicht.

F. Roll⁴⁾ will aus dem Erstarrungsbild am Bruch von Gießkeilformen, dem sog. Keilbruchbild, bei sonst konstanten Einflüssen innerhalb gewisser Grenzen des Gehaltes an Kohlenstoff und Silicium auf das Gefüge des folgenden Gusses mit Sicherheit Schlüsse ziehen.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

A. Eichler.

¹⁾ Chem. Technik 15, 17 (1942). — ²⁾ Trans. Americ. Soc. Metals 27, 175 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1726 (1939). — ³⁾ Unter Koerzitivkraft versteht man die Kraft, die man in umgekehrter Richtung anwenden muß, um die nach Aufhören des Feldes zurückgebliebene Magnetisierung wieder zum Verschwinden zu bringen. — ⁴⁾ Gießerei 27, 9 (1940); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 2833 (1940).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. R. Klockmann.

Literatur. Fr. Fichter, Organische Elektrochemie, XI, 359 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1942. Preis geb. RM. 40.—.

Das als Band VI der von K. F. Bonhoeffer herausgegebenen Sammlung „Die chemische Reaktion“ erschienene Buch behandelt die elektrochemischen organischen Reaktionen. Nach einem einleitenden Kapitel werden besprochen: Die Herstellung der zur Elektrolyse geeigneten Lösungen, die Elektroden, Sauerstoffüberträger und Wasserstoffüberträger, die technische Anwendung der organischen Elektrochemie, die Elektrolyse der organischen Säuren, Enolate und metallorganische Verbindungen an der Anode, die elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen unter Einführung von Sauerstoff oder Entfernung von Wasserstoff, die elektrochemische Substitution, die Elektroreduktion der Nitroderivate, die Reduktion von Verbindungen, in denen Sauerstoff mit Kohlenstoff verknüpft ist, und analoge Reaktionen, schließlich die Entsubstituierung. In einem Nachtrag werden noch einige während der Drucklegung erschienene Arbeiten berücksichtigt. In den wesentlichen Kapiteln findet sich stets ein allgemeiner und ein spezieller Teil. In den allgemeinen Abschnitten werden die Theorien in ihrer geschichtlichen Entwicklung geschildert und die heute anerkannten Anschauungen dargelegt. In den speziellen Teilen werden in übersichtlicher Anordnung die einzelnen elektrochemischen Reaktionen mit genauen Literaturangaben beschrieben. Da seit dem Erscheinen des Buches von F. Haber und A. Moser „Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie“ vor etwa 30 Jahren eine zusammenfassende Übersicht über die elektrochemischen Reaktionen in deutscher Sprache nicht mehr herausgekommen ist, werden die elektrochemisch arbeitenden Organiker der Neuerscheinung sicherlich großes Interesse entgegenbringen, zumal der Verfasser durch zahlreiche eigene Arbeiten bekannt geworden ist und als einer der besten Kenner des behandelten Gebietes gelten darf. R. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Chromatographische Trennung von Oxybenzolen. Eingehende Studien zu dieser Frage haben W. Bielenberg und Mitarbeiter unternommen, deren Ergebnisse in einer Folge von Arbeiten mitgeteilt werden. Ausgehend von einem Schrifttumshinweis, nach dem sich Phenol, Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin aus wäßriger, mit FeCl_3 versetzter Lösung auf Al_2O_3 chromatographisch nebeneinander bestimmen lassen sollen, gelangen W. Bielenberg und H. Goldhahn¹⁾ bei einer Nachprüfung dieser Angabe zu weniger günstigen Befunden. Besser gelingt die Trennung über die Azokupplungsprodukte der genannten Oxyverbindungen mit p-Nitroanilin, vorausgesetzt, daß zum Chromatographieren nicht die wäßrige Kupplungslösung als solche Anwendung

¹⁾ Brennstoffchemie 21, 236 (1940).

findet (mit der eigenartigerweise keine Adsorption eintritt), sondern vielmehr die Farbstoffe in butyl- oder isoamylalkoholischer oder, nach neueren Erfahrungen, auch in benzolischer Ausschüttelung auf die Säule gegeben werden. Beim Vorliegen einer isoamylalkoholischen Lösung der reinen Azofarbstoffe von Brenzcatechin (I), Phenol (II) und p-Kresol (III) konnten drei deutlich abgegrenzte farbige Zonen erzielt werden, die durch Isoamylalkohol-Ligroin-Gemisch, besser noch mit Aceton, etwas entwickelt werden konnten, so daß ein einigermaßen brauchbares Chromatogramm mit den Zonen I Dunkelrot, II Orangefarben, III Fahlbraun entstand. I und II bzw. II und III sind durch fast weiße bzw. schwach bräunliche Zwischenzonen getrennt.

Die Hauptschwierigkeit der analytischen Anwendung liegt in der Auffindung geeigneter Kupplungsbedingungen, die 1. gleichartig für alle in einem Gemisch vorliegenden Oxybenzole anwendbar sind und 2. von jedem Oxybenzol nur ein Kupplungsprodukt und damit nur einen Ring im Chromatogramm liefern. Nach W. Bielenberg und L. Fischer¹⁾ kommt die folgende *Arbeitsvorschrift* in Frage: Eine aus 0,001 molaren p-Nitroanilin- und Natriumnitritlösungen bei Zimmertemperatur gewonnene Diazolösung wird mit 0,001 m-Natriumcarbonatlösung auf $p_H \sim 3,3$ abgestumpft und zu einer 0,001 molaren wäßrigen Lösung der Oxybenzole gegeben, die gleichfalls mittels Natriumcarbonatlösung auf $p_H 3,3$ gebracht worden ist. Nach 15 Min. wird mit Salzsäure stark angesäuert, mit Benzol ausgeschüttelt und die benzolische Lösung ohne oder höchstens unter schwachem Saugen durch eine Al_2O_3 -Säule filtriert. Für die Entwicklung der Chromatogramme erwies sich — nach Vorversuchen, deren Wiedergabe sich im einzelnen erübrigt — eine aus 0,5 Raumteilen Methanol, 18 Raumteilen Aceton und 81,5 Raumteilen Benzol bestehende Mischung als brauchbar; für die Trennung Carvacrol-Thymol war ein besonderes, aus 8 Raumteilen Äthanol, 34 Raumteilen Aceton und 58 Raumteilen Benzol zusammengesetztes Gemisch erforderlich. Ganz allgemein erweist sich die Durchflußgeschwindigkeit des Entwicklers als von maßgebendem und stoffspezifischem Einfluß. Es kann daher bezüglich der Entwicklungsart auch weniger nach starren Regeln als vielmehr in Anpassung an die vorhandenen Komponenten verfahren werden, wie dies die Ausführungen der Originalarbeit im einzelnen erkennen lassen. — Auftretende Nebenringe rühren, wie die Verfasser nachweisen, nicht von unerwünschten Kupplungs-Nebenprodukten, sondern von Beimengungen der Oxybenzole her. Unter sinngemäßen Bedingungen gelang es Bielenberg und Fischer, die gleichzeitige Trennung der acht Komponenten Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, Guajakol, asymm. p-Xylenol (2,5-Dimethylphenol), Thymol und Carvacrol zu bewerkstelligen.

In einer dritten Arbeit dehnen die gleichen Verfasser²⁾ ihre Untersuchung unter Beibehaltung der wesentlichen Arbeitstechnik auf 20 weitere Oxybenzole aus, und zwar auf m-Aminophenol, die Xylenole: 2,6-, 2,4-, 3,5- und 3,4-Dimethylphenol, auf o-, m- und p-Äthylphenol,

¹⁾ Brennstoffchemie 22, 278 (1941). — ²⁾ Brennstoffchemie 23, 283 (1942).

Isoamylphenol, Kreosol, Resorcin, Orcin, Äthylguajakol, Eugenol, Hydrochinon- und Resorcinmonomethyläther, Pyrogalloldimethyläther, α -Naphthol, β -Naphthol, o-Oxydiphenyl. Von rund 400 möglichen Kombinationen liefern 56 keine oder erst nach Änderung der Versuchsbedingungen eine Trennung. Dies betrifft vor allem die bisher untersuchten o-Alkylphenole sowie alle Phenole mit besetzter Parastellung. Günstigerweise handelt es sich bei diesen schwierigen Fällen, die in der Originalarbeit einzeln in Tabellen aufgeführt sind, fast ausschließlich um Gemische von Partnern mit deutlich verschiedenem Siedepunkt; die Trennungsschwierigkeiten können also durch eine Vortrennung mittels fraktionierter Destillation behoben werden. — Die Auswertung aller Oxybenzol-Chromatogramme setzt Übung und Sondererfahrung voraus, da bei den vielfach wenig unterschiedlichen Färbungen die Identifizierung im wesentlichen auf Grund der gegenseitigen Lage der Zonen im Chromatogramm erfolgen muß. Auch hierzu sei auf Einzelheiten der Originalarbeit verwiesen. Ein weiterer Ausbau der Methodik, durch den zugleich noch gewisse Unvollkommenheiten behoben werden sollen, wird von den Verfassern in Aussicht gestellt.

R. Klockmann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. Hanna Schmidt.

Literatur. H. Holthöfer, Ergänzungsbuch nach dem Stande vom 1. Mai 1943 zu Holthöfer und Juckenack Lebensmittelgesetz Band I und II (2. Auflage). VIII, 237 Seiten. Carl Heymanns Verlag, Berlin 1943. Preis geb. RM. 9.—.

Wohl jeder Lebensmittelchemiker benutzt das Buch von H. Holthöfer und A. Juckenack „Lebensmittelgesetz“. Deshalb sei an dieser Stelle nachdrücklich darauf hingewiesen, daß soeben ein von Holthöfer verfaßtes Ergänzungsbuch zu diesem unentbehrlichen Kommentar zum Lebensmittelgesetz erschienen ist, so daß das Werk auf den neuesten Stand gebracht ist. Da das Ergänzungsbuch das Inhaltsverzeichnis des vor Jahresfrist erschienenen Ergänzungsheft¹⁾ mit enthält, findet sich nunmehr das am 1. Mai 1943 im Bereich der deutschen Gesetzgebung geltende Lebensmittelrecht in den Bänden I²⁾, II³⁾ und dem jetzt vorliegenden Ergänzungsbuch, das ein Inhaltsverzeichnis für alle drei Bände bringt.

R. Fresenius.

Untersuchung von Butter, Käse und Milch. Über die Qualitätsbeurteilung von Butterschmalz berichtet H. Ballhöfer⁴⁾. Bei der Sinnenprüfung von Butterschmalz, dessen Geruch und Geschmack in festem Zustand nicht zusagend sind, erwärmt man vorsichtig auf 50°.

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 124, 132 (1924). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 93, 49 (1933). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 122, 302 (1941). — ⁴⁾ Pharm. Zentralhalle 82, 169 (1941).

Ketonranzigkeit verflüchtigt sich bei dieser Temperatur und ist nach dem Abkühlen auf 40° nicht mehr wahrzunehmen. Talgiges, ausgebleichtes Butterschmalz entwickelt beim Erwärmen stechende Dämpfe und einen bleibenden unangenehmen Geruch.

F. M. Skelton und L. R. Bryant¹⁾ empfehlen Dichlorofluorescein als Indikator bei der Bestimmung des Salzgehaltes von Butter, da es einen viel schärferen Umschlag gibt als Kaliumchromat, besonders bei sehr verdünnten Silbernitratlösungen.

W. Mohr und E. Eysank²⁾ haben kritische Betrachtungen zur Schmelzpunktbestimmung von Butterfett unter dem Polarisationsmikroskop im Vergleich mit der makroskopischen Methode im Reagensglas angestellt. Die mikroskopische Methode wird wie folgt durchgeführt: Ein kleiner Tropfen des bei 50° geschmolzenen Fettes wird in die Mitte eines Hohlglasobjektträgers gegeben, ohne Berührung mit einem Deckglas bedeckt, schnell bei 0 bis —10° zum Erstarren gebracht, worauf nach 45 Min. der Schmelzpunkt bestimmt wird. Ein krystallisiertes, bei —10° erstarrtes Fett hat einen niedrigeren Schmelzpunkt als langsam bei Zimmertemperatur erstarrtes.

Zur Beschleunigung der Butteranalyse auf Feuchtigkeit führt D. Wolotowski³⁾ das Verdampfen des Wassers in 4 Proben gleichzeitig durch, was durch einen Halter für 4 Schalen ermöglicht wird. Dazu nimmt L. Chikalo⁴⁾ Stellung, der eine Reihe von Nachteilen des Verfahrens aufzeigt. Dafür wird eine zeitsparende Verteilung der Arbeitsgänge bei der Reihenanalyse empfohlen, die den Zeitaufwand je Analyse auf 1½ Min. herabsetzen soll.

A. Pasveer⁵⁾ bestreitet in bezug auf die Härtefrage bei Butter die Grundlagen der Methode von C. I. Kruisheer und P. C. den Herder⁶⁾. Der Verfasser gibt dafür ein Verfahren an (Abbildung des Apparates im Original), bei dem die Butter 12 Stdn. lang bei 15° temperiert wird, worauf man den Druck mißt, bei dem ein Butterstückchen ausgeplättet wird. Dagegen wenden sich in einer Erwiderung C. I. Kruisheer, P. C. den Herder und E. M. J. Mulders⁷⁾, die die Richtigkeit der Methode von Kruisheer und die Unrichtigkeit der nicht auf Versuche gestützten Ablehnung dieser Methode durch Pasveer nachweisen.

A. E. Sandelin⁸⁾ vergleicht die Fettbestimmung in Molkereierzeugnissen mit Hilfe des Refraktometers nach W. Leithe⁹⁾ mit einigen der gebräuchlichsten Fettbestimmungsmethoden und kommt zu recht befriedigenden Übereinstimmungen. Für Käse fand der Ver-

¹⁾ Dairy Wld. 17, Nr. 11, 18 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1440 (1940). — ²⁾ Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2, 621 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1119 (1940). — ³⁾ Milch- und Butterind. (russ.) 5, Nr. 5, 12 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 758 (1939). — ⁴⁾ Milch- und Butterind. (russ.) 6, Nr. 1, 18 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 3646 (1939). — ⁵⁾ Chem. Weekbl. 36, 289 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1407 (1939). — ⁶⁾ Vgl. diese Ztschrft. 121, 58 (1941). — ⁷⁾ Chem. Weekbl. 36, 292 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1407 (1939). — ⁸⁾ Suomen Kemistilehti 11 A, 56 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1196 (1939). — ⁹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 108, 300 (1937).

fasser im Vergleich mit dem Extraktionsverfahren von Werner Schmid¹⁾, abgeändert von Stefan Bondzyński²⁾ bzw. von E. Ratzlaff³⁾ für die Fettbestimmung unter Benutzung des Abbeschen Refraktometers eine Abweichung von höchstens 0,26—0,31%, im Mittel von 0,12%, eine Genauigkeit, die das Schnellverfahren von H. van Gulik⁴⁾ nicht zuläßt. Bei Milch betrug die Höchstabweichung von den nach der Methode von N. Gerber⁵⁾ erhaltenen Werten 0,06%, bei Butter gegenüber den nach B. Röse⁶⁾ bzw. E. Gottlieb⁷⁾ erhaltenen Zahlen höchstens 0,25% und bei Rahm höchstens 0,41%, im Mittel 0,22%. Die größere Abweichung beim Rahm führt der Verfasser auf darin enthaltene freie Fettsäuren und Phosphatide zurück. Zur schnelleren Eiweißauflösung wird bei Milch und Rahm ein Voraufschluß mit der 1½—2fachen bzw. 4fachen Menge rauchender Salzsäure empfohlen, der bei Butter besser unterbleiben soll.

Fehlerquellen bei Feststellung und Bestimmung von Butterfälschungen weist A. Konoplew⁸⁾ nach. Bei der Berechnung des Fremdfettgehaltes aus Reichert-Meißl-Zahl und Verseifungszahl liegen die Fehlerquellen immer unter 10%. Die Gegenwart von Kokosnuß- oder Palmkernöl kann aus einer Überschreitung des Wertes 3,5 für die Polenske-Zahl erkannt werden. Aus der Jodzahl ersieht man nur einen Zusatz von unhydrierten Fetten oder Ölen, während Margarine häufig die gleiche Jodzahl wie reine Butter liefert.

K. Philippi⁹⁾ hat die Mikrobuttersäurezahl nach Großfeld in der analytischen Praxis mit gutem Erfolg angewendet. Sie betrug 17,8—23,7 bei 74 Butterproben. Bei Milchschokolade wird der MilCHFettgehalt aus Buttersäurezahl und Verseifungszahl, bei Sahnebonbons aus Refraktion und Buttersäurezahl und bei Gegenwart von Cocosfett außerdem aus der Restzahl bestimmt. Bei Fett aus Kuchen und Gebäcken wird bei Anwesenheit von Cocosfett die Gesamtzahl mit herangezogen.

Nach H. Mulder¹⁰⁾ stand die Rhodanzahl von niederländischer Molkereibutter bei 62 Proben in enger Beziehung zur Jodzahl. Rhodanzahl = $0,8913 \times \text{Jodzahl} - 1,14$. Bei der Herstellung der Rhodanlösung kann die manchmal träge Reaktion zwischen Brom und Bleirhodanid anscheinend durch Bleibromid beschleunigt werden. Die Dienzahl war in allen Butterfetten 0.

Über eine Schnellmethode zum Nachweis von Eisen und Kupfer in Dauerbutter berichtet Ritterhoff¹¹⁾. Das Eisen wird danach in der vorher für die Wasserbestimmung verwendeten Menge der Butter bestimmt, indem man das geschmolzene Butterfett aus dem Alu-

¹⁾ Diese Ztschrft. 27, 464 (1888). — ²⁾ Diese Ztschrft. 33, 186 (1894). —

³⁾ Milch-Ztg. 32, 65 (1903). — ⁴⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 23, 99 (1912). — ⁵⁾ Vgl. diese Ztschrft. 34, 472 (1895). — ⁶⁾ Vgl. diese Ztschrft. 30, 726 (1891). — ⁷⁾ Vgl. diese Ztschrft. 32, 252 (1893). — ⁸⁾ Techn.-Ind. schweiz. Chemiker-Ztg. 22, 215 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 4125 (1939). — ⁹⁾ Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 2, 693 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1119 (1940). — ¹⁰⁾ Versl. Landb. Onderzoek 46, 439 (1940); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 840 (1941). — ¹¹⁾ Molkerei-Ztg. 53, 1478 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1990 (1939).

miniumbecher in ein Reagensglas umgießt, 5 ccm 25%ige Salzsäure, 5 ccm 10%ige Kaliumrhodanidlösung und 3 Tropfen 3%iges Wasserstoff-superoxyd zugibt, umschüttelt und den Farbton der wäßrigen Phase beurteilt. Kupfer wird nach G. Schwarz und O. Fischer¹⁾ mit dem Guajakreagens durch grünliche bis blaue Farbtöne angezeigt. Ein Arbeitsgang ist im Original angegeben. Hanna Schmidt.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. L. Hänel.

Literatur. H. E. Fierz-David und L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie. Fünfte, vermehrte Auflage. XXII, 402 Seiten mit 57 Abbildungen. Springer-Verlag, Wien 1943. Preis geb. RM. 33.—.

Gegenüber der vierten Auflage dieses Buches²⁾ weist die vor kurzem erschienene fünfte Auflage wesentliche Erweiterungen auf. So ist ein Kapitel über die Analyse von Handelsfarbstoffen hinzugekommen, das gerade die Leser dieser Zeitschrift interessieren wird, ferner ein solches über die Bestimmung der Lichtechtheit. Das Kapitel über das praktische Arbeiten im organisch-technischen Laboratorium ist wesentlich umgearbeitet worden. 21 Formeltabellen auf 24 Tafeln bilden auch diesmal den Schluß. Das Buch soll den jungen Chemiker in die Methoden der Farbenchemie einführen. Darüber hinaus wird es aber auch manchem in der Praxis stehenden Fachgenossen Auskunft geben, der sich über bestimmte Fragen der Farbenchemie unterrichten will.

Raphael Ed. Liesegang, Kolloide in der Technik. Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage. VIII, 123 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1943. Preis geh. RM. 3.60.

Die Schrift ist als Band 9 der von dem Verfasser selbst herausgegebenen Sammlung „Wissenschaftliche Forschungsberichte (Naturwissenschaftliche Reihe)“ erschienen. Sie ist zugleich als Ergänzungsband zu dem großen Sammelwerk der „Kolloidchemischen Technologie“ gedacht. In dem Vorwort macht Liesegang den Versuch einer Abgrenzung des Kolloidgebietes. In dreizehn Kapiteln werden behandelt: Leim und Gelatine — Leder — Kunststoffe — Zellstoff und Papier — Textilindustrie — Anstrichtechnik — Bitumen zu Straßenbau — Schmiermittel — Reinigungsmittel — Glas, Keramik — Metalle — Photographie — Nahrungsmitteltechnik. Diese Kapitelüberschriften geben wohl am besten einen Begriff, in welchen verschiedenen Zweigen der Technik die Kolloide eine Rolle spielen. Jedem Chemiker, der sich über die wissenschaftlichen Fortschritte der Kolloidchemie in der Technik während des letzten Jahrzehnts orientieren will, kann das von einem der besten Kenner dieses Gebietes geschriebene Buch nur empfohlen werden. R. Fresenius.

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 111, 445 (1937/38). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 115, 457 (1938/39).

Farbstoffe. Es liegt eine Reihe von Veröffentlichungen vor, die die Bestimmung der Ausgangsstoffe, der Zwischen- und der Nebenprodukte als Verunreinigungen technischer Farbstoffe zum Gegenstand haben.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Gehaltes an arseniger Säure in Parisergrün haben E. Milford Rice und B. K. Datta Roy¹⁾ ausgearbeitet. Zur Durchführung der Analyse löst man 1 g Parisergrün in einem Gemisch aus 10 ccm 2 n-Salzsäure und 10 ccm Wasser durch Schütteln auf. Die erhaltene Lösung füllt man auf 100 ccm auf, filtriert sie und kocht 25 ccm des Filtrates mit 10 ccm 2,5 n-Kalilauge. Nach dem Absitzen des ausgeschiedenen KupferI-oxyds filtriert man und wäscht mit Wasser derart nach, daß man etwa 115 ccm Filtrat erhält. Man alkalisiert es mit Natriumhydrogencarbonat und titriert das Arsen jodometrisch gegen Stärke. 1 ccm 0,1 n-Jodlösung entspricht dann 0,005 g ArsenIII-oxyd.

Eine Methode zur Bestimmung von 1,4-Dioxy-anthrachinon in D u. G Green Nr. 5 (Alizarincyaningrün F) macht G. R. Clark²⁾ bekannt. Der Farbstoff Alizarincyaningrün F des Handels ist häufig durch das bei der Darstellung als Zwischenprodukt verwendete 1,4-Dioxy-anthrachinon verunreinigt. Zu seiner Bestimmung extrahiert man den technischen Farbstoff mit einer leicht salzsauren Lösung von Äther und isoliert das 1,4-Dioxy-anthrachinon aus der ätherischen Lösung mittels 5%iger Natronlauge. Dabei tritt eine charakteristische rötlich-blaue Färbung auf.

Reste des bei der Darstellung von Chinolingelb WS, Chinolingelb SS und einigen anderen Kohlenteerfarbstoffen als Zwischenprodukt verwendeten Chinaldins kann man nach Versuchen von W. H. King³⁾ in diesen Farbstoffen dadurch bestimmen, daß man mit Wasserdampf destilliert, das konz. Wasserdampfdestillat extrahiert, die saure Lösung mit Phosphorwolframsäure füllt und das entstandene Salz vor und nach dem Veraschen wägt. Die Methode ist sehr empfindlich, da 1—2 mg Chinaldin in 100 ccm mit Phosphorwolframsäure noch einen ausgeprägten Niederschlag geben.

Ponceau 3 R und andere Säurefarbstoffe enthalten häufig geringe Mengen von Pseudocumidin, das bei der Farbstoffsynthese als Zwischenprodukt Verwendung findet. C. F. Jablonski⁴⁾ schlägt vor, das Pseudocumidin dadurch zu bestimmen, daß es diazotiert und mit Schaeffer's Salz gekuppelt wird.

Über eine Methode zur Bestimmung der Egalisierungsfähigkeit von Küpenfarbstoffen hat S. G. Abramowitsch⁵⁾ gearbeitet. Die Untersuchungsmethodik ist folgende: Man ermittelt zunächst für den zu prüfenden Farbstoff ein optimales Färbeverfahren. Zu diesem Zweck

¹⁾ Journ. Malaria Inst. India 1, 123 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 4321 (1939). — ²⁾ Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 22, 784 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1109 (1940). — ³⁾ Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 22, 777 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1109 (1940). — ⁴⁾ Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 22, 771 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1109 (1940). — ⁵⁾ Baumwoll. Ind. (russ.) 9, Nr. 12, 40 (1939); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 700 (1941).

wird die Färbung nach einem der drei nachfolgend beschriebenen Verfahren ermittelt, wobei jeweils 1% des Farbstoffes, bezogen auf das Gebegegewicht, zur Anwendung gelangt.

1. 12 *ccm* 32,5%ige Natronlauge und 3 *g* Hydrogensulfit je Liter; die Bedingungen für die Färbungen sind: Reduktionstemperatur 60°, Dauer der Reduktion 30 Min., Temperatur der Färbung 55–60°, Dauer der Färbung 45 Min., Modul der Wanne 1:40.

2. 8 *ccm* Natriumhydroxydlösung der oben angegebenen Konzentration, 3 *g* Hydrogensulfit und 7,5 *g* Natriumchlorid je Liter. Die Reduktionstemperatur beträgt 60°, die Dauer der Reduktion 30 Min., die Temperatur der Färbung 44–50° und ihre Dauer 45 Min. Der Modul der Wanne ist wiederum 1:40.

3. 4 *g* Natriumhydroxyd, 3 *g* Hydrogensulfit und 10 *g* Natriumchlorid je Liter. Reduktionstemperatur 60°, Dauer der Reduktion 30 Min., Temperatur der Färbung 20–25°, Dauer der Färbung 60 Min., Modul der Wanne 1:40.

Das nach einem von diesen drei Verfahren am intensivsten gefärbte Muster verwendet man für die weitere Untersuchung. Zuerst wird eine Probe von 0,5 *g* zusammen mit 0,5 *g* gebleichtem, feinem Baumwollgewebe in 40 *ccm* einer wäßrigen Lösung, die 15 *ccm* 32%ige Natronlauge und 6 *g* Hydrogensulfit je Liter enthält, innerhalb von 2 Stdn. bei 60° im Wasserbad behandelt. Anschließend preßt man die beiden Proben ab, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet und vergleicht die Intensitäten der Färbungen mit einem Photometer. Das Verhältnis $K:K_1 = 1$ bis 1,1 weist auf gute Egalisierfähigkeit hin; das Verhältnis $K:K_1 = 2,5$ und höher zeigt geringere Egalisierfähigkeit an.

Steht für die Untersuchung ein Photometer nicht zur Verfügung, so bedient man sich besonders vorbereiteter Proben aus einem Baumwollgewebe, das mit Direktechtgrün in der Konzentration von 0,1–0,8% gefärbt wurde. Auf Grund der Versuche konnte festgestellt werden, daß schlecht egalisierende Farbstoffe wie Küpengrellviolett K und Dunkelblau O, die nach dem Verfahren 1 färben, große Anfärbefähigkeit besitzen. Diese Fähigkeit steigt mit der Erhöhung der Färbetemperatur und der Konzentration von Natronlauge in der Farbwanne. In Gegenwart von Peralgal O wird die Anfärbefähigkeit bedeutend herabgesetzt. Die gut egalisierenden Farbstoffe Indanthren gelb GK, Küpenrot KH und Thioindigorot, die nach dem Verfahren 3 färben, haben geringere Anfärbefähigkeit. Diese Fähigkeit nimmt mit der Temperatur und der Konzentrationserhöhung der Natronlauge ab. Der Einfluß von Peralgal O auf die Farbstoffe dieser Gruppe ist gering. Küpengrellgrün S, das nach allen drei Verfahren färbt, nimmt nach seiner Anfärbefähigkeit eine Mittelstellung ein. Nach der Färbefähigkeit und dem Einfluß von Peralgal O steht der Farbstoff jenen der Gruppe 1 näher; nach seiner indifferenten Abhängigkeit gegenüber der Temperatur und der Alkalität der Farbwanne kommt ihm eine besondere Stellung zu.

Zwischen der Egalisierfähigkeit der Farbstoffe und ihrer Durchfärbefähigkeit besteht eine Abhängigkeit. Auf Grund von Versuchen konnte

festgestellt werden, daß Farbstoffe, die Gewebe gut durchfärben, eine große Egalisierungsfähigkeit besitzen. Diese und die Fähigkeit der Farbstoffe, mit der Faser in feste Verbindung zu treten, wird durch die gemeinsame Behandlung gefärbter und ungefärbter Baumwollproben mit alkalischen Lösungen von Hydrogensulfit ermittelt, wobei sich gut egalisierende Farbstoffe gleichmäßig zwischen gefärbte und weiße Proben verteilen.

L. Hänel.

Preis Ausschreiben der Auerforschungsstiftung für 1943. Die Auerforschungsstiftung hat für das Jahr 1943 folgende Preisaufgabe gestellt:

„Neue, volkswirtschaftlich wertvolle Anwendungsgebiete für seltene Erden, Thorium, Zirkon und ähnliche Elemente sind zu finden oder durch wissenschaftliche Forschung vorzubereiten. Bereits bekannte Arbeitsgebiete sind weiter auszubauen. Die Preisarbeiten können auch mehr abseits liegende Arbeitsgebiete des Forschers Auer von Welsbach betreffen und brauchen mit den bekanntesten, wie dem Gasglühlicht, dem Zündmetall, den gefärbten Gläsern usw. nicht in einem engeren Zusammenhang zu stehen.“

Für die Lösungen dieser Preisaufgabe sind Preise in der Höhe bis zu insgesamt RM. 40 000.— ausgesetzt worden.

Die Einreichung von Lösungen der Preisaufgabe 1943 muß spätestens bis zum 31. Dezember 1944 erfolgen an das Sekretariat der Auerforschungsstiftung, Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24, das auch Auskunft über Einzelheiten des Preis Ausschreibens gibt.

R. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. Edith Kroupa.

Literatur. W. Brandrup, Galenische Pharmazie. Dritte Auflage, IV, 64 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1943. Preis geh. RM. 2.80.

Im vorigen Jahr konnte an dieser Stelle¹⁾ auf die zweite Auflage dieser als Band 4 der Sammlung „Die Lehrapotheke“ (Herausgeber K. H. Bauer) erschienenen Schrift hingewiesen werden. Heute liegt bereits die dritte Auflage vor. Da sie keinerlei Änderungen gegenüber der zweiten Auflage aufweist, genügt der Hinweis auf ihr Erscheinen.

R. Fresenius.

Untersuchung von Heilmitteln mit Hilfe der Tüpfelanalyse. In einer Serie über die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln wird als 3. Mitteilung von O. Frehden und L. Goldschmidt²⁾ vorerst der Nachweis von Zuckern und anderen Kohlenhydraten behandelt. Die Prüfung, die auf einer bei Kondensation von Furfurol und dessen Derivaten³⁾ mit o-Dianisidin auftretenden, sehr empfindlichen Farbreaktion beruht und daher sinngemäß nur für Verbindungen mit mehr als 4 C-Atomen brauchbar ist, wird wie folgt ausgeführt: Man bringt die Probe in einen Mikrotiegel hoher Form, setzt 8 mg kristallisierte Oxal-

¹⁾ Vgl. diese Ztschrift. 123, 157 (1942). — ²⁾ Mikrochim. Acta 2, 184 (1937). — I. Mitt. R. Wasieky u. O. Frehden, Mikrochim. Acta 1, 55 (1937); II. Mitt. O. Frehden u. L. Goldschmidt, Mikrochim. Acta 1, 338 (1937). — ³⁾ Kohlenhydrate, Di- und Polysaccharide werden beim Erhitzen mit starken Säuren in Monosaccharide zerlegt, die ihrerseits bei weiterem Erhitzen Furfurol, Oxymethylfurfurol und ähnliche Aldehyde bilden.

säure und einige Tropfen 25%ige Schwefelsäure (1:3) zu, erhitzt über einem Mikrobrenner, bis sich die Mischung zu bräunen beginnt und bedeckt nun mit einem Uhrgläschen, auf das man ein mit gesättigter Lösung von o-Dianisidin in Eisessig getränktes Filtrierpapierstückchen geklebt hat. Die Anwesenheit von Zucker oder eines anderen Kohlenhydrats bedingt eine Violettfärbung des Reagenspapiers, die bei längerem Verweilen an der Luft in Blau übergeht. Zum Nachweis kleinster Mengen wird eine von F. Feigl¹⁾ konstruierte und aus einem kleinen Reagensgläschen mit trichterförmigem Aufsatz bestehende Anordnung empfohlen. Als Erfassungsgrenzen ergaben sich bei der Ausführung der Reaktion im Tiegel für Saccharose und Lactose 100 γ , für Glucose, Lävulose und Agar-Agar 50 γ , für Traganth, Sago, Maranthastärke, Kartoffelstärke und Maisstärke 10 γ , für Cellulose 10–20 γ und für Gummi arabicum 5 γ , so daß also der Nachweis merkwürdigerweise für Zucker weniger empfindlich ist als für andere Kohlenhydrate, was noch nicht geklärt werden konnte.

Ferner wird in der Veröffentlichung über den Nachweis von α -Aminosäuren durch Überführung in Aldehyde berichtet, die bekanntlich bei Behandlung mit alkalischer Hypochloritlösung erfolgt. Die Identifizierung des Aldehyds ist dann durch fuchsin-schweflige Säure möglich, da Hypochlorit selbst nicht das rote Umwandlungsprodukt erzeugt, sondern das Reagens unter schwacher Gelbfärbung zerstört, d. h. die positive Reaktion eben erst nach Zugabe einer entsprechenden Menge davon auftritt, wenn das Hypochlorit vollkommen verbraucht ist. Zum Nachweis bringt man etwas der zu prüfenden Substanz und einige Tropfen gesättigter Natriumhypochloritlösung in einen Mikrotiegel, erhitzt gegebenenfalls gelinde und tropft nach Beendigung der Reaktion einen Überschuß an 0,1%iger Fuchsinlösung ein, die durch schweflige Säure entfärbt worden ist. α -Aminosäuren geben sich durch Rotfärbung zu erkennen. Auf diese Weise konnten 50 γ Dijodthyrosin, je 60 γ d-Arginin und Glykokoll und je 100 γ Alanin, l-Asparagin, l-Asparaginsäure und Thyrosin nachgewiesen werden.

In der 4. Mitteilung der gleichen Reihe wird von O. Frehden und K. Fürst²⁾ der Nachweis von Chloroform beschrieben. Hierzu wurde die Reaktion des Chloroforms mit Ammoniak in Gegenwart von Lauge herangezogen ($\text{CHCl}_3 + 4 \text{NaOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NaCN} + 3 \text{NaCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$), da sich das dabei entstehende Cyanid bzw. die daraus entwickelte Blausäure mit Kupferacetat und Benzidin oder 2,7-Diaminofluoren [nach Julius Schmidt und W. Hinderer³⁾] unter Verwendung von Reagenspapier noch in sehr geringen Mengen nachweisen läßt. Die Prüfung ist auch mit 1 Tropfen Chloroformlösung in Form einer Tropfenreaktion bei befriedigender Empfindlichkeit durchführbar. Im allgemeinen geht man so vor, daß man einige Tropfen der Probelösung in einen Mikrotiegel [gegebenenfalls einen von F. Feigl⁴⁾ empfohlenen Apparat] bringt, mit

¹⁾ Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., S. 154 (1938). — ²⁾ Mikrochim. Acta 3, 133 (1938). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 65, 87 (1932); vgl. diese Ztschrft. 98, 232 (1934). — ⁴⁾ Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., S. 153 (1938).

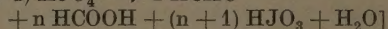
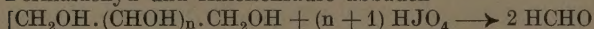
2 Tropfen 20%iger Natronlauge und 1 Tropfen konz. Ammoniak versetzt und einige Minuten bei Zimmertemperatur stehen läßt. Nach Zugabe von 1 Tonsplitterchen erhitzt man nun zum Sieden, säuert nach dem Erkalten mit 20%iger Schwefelsäure an und bedeckt den Tiegel mit einem kleinen Uhrglas, an welches das feuchte Reagenspapier angelegt wurde. Das zum Imprägnieren des Papiers erforderliche Reagens bereitet man aus gleichen Teilen einer Lösung von 2,86 g Kupferacetat in 1 l Wasser und einer aus 475 ccm gesättigter Benzidinacetatlösung und 525 ccm Wasser erhaltenen Mischung oder ebenfalls aus gleichen Mengen der Kupferacetatlösung und einer gesättigten Lösung von 2,7-Diaminofluoren in 50%igem Alkohol. Unter vorsichtigem Erwärmen wird hierauf die Blausäure ausgetrieben, wobei sich das Reagenspapier je nach deren Menge hell- bis dunkelblau färbt. Das erstgenannte Reagens ermöglicht die Erkennung von bis zu 40 γ und letzteres sogar noch den Nachweis von 16 γ Chloroform.

Die 5. Arbeit in der genannten Reihe von O. Frehden und K. Fürst¹⁾ hat den Nachweis kleiner Mengen primärer aromatischer Amine zum Gegenstand. Grundlage des Verfahrens ist die Tatsache, daß die primären Amine aromatischer Ringsysteme zum Unterschied von primären aliphatischen Aminen mit Schwefelkohlenstoff unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, der z. B. mit alkalischer Bleilösung nachgewiesen werden kann, zunächst symmetrische disubstituierte Thioharnstoffe ergeben. Da nun infolge eines dabei auftretenden merklichen Blindwertes (Anwesenheit von Sulfid-Ionen wahrscheinlich als Folge einer Trithio-kohlensäurebildung bzw. auch ohne Zusatz von KOH eine Blindreaktion bei höheren Schwefelkohlenstoffkonzentrationen) die Vorschrift für präparative Herstellung von Thioharnstoffen nach L. Gattermann²⁾ nicht ohne weiteres mikroanalytisch verwertbar ist, wurde folgende Modifikation ausgearbeitet: Etwas von der Probe wird in dem etwa 1 ccm fassenden Apparat nach F. Feigl³⁾ mit 20 Tropfen einer Lösung von 1 Tropfen (0,018 g) Schwefelkohlenstoff in 50 ccm 96%igem Alkohol vermischt (die 20 Tropfen ergeben eine kaum wahrnehmbare Färbung im Blindversuch), worauf der eingeschliffene Trichter aufgesetzt und mit einer Scheibe Reagenspapier bedeckt wird (man stellt es durch Befeuchten von Tüpfelpapier mit alkalischer Plumbitlösung her). Anschließend wird unter Vermeidung von sichtbaren Siedeerscheinungen vorsichtig abgedampft, wobei je nach der vorhandenen Menge an Amin kreisförmige, hell- bis dunkelbraune Flecken entstehen. Man trocknet und vergleicht mit der durch Blindversuch erhaltenen Färbung. Die von den Verfassern für zahlreiche Amine angeführten Erfassungsgrenzen liegen zwischen 1 und 4 γ (Anilin 4,0 γ , o-Nitroanilin 3,0 γ , m-Nitroanilin 3,2 γ , Sulfanilsäure 2,8 γ , Tribromanilin 1,6 γ , Trinitroanilin 2,0 γ , o-Toluyldiamin 1,0 γ , p-Aminodiphenyl 1,5 γ , Anthranilsäure 1,2 γ , Benzidin 1,6 γ , o-Dianisidin 3,0 γ , o-Nitro-p-anisidin 1,5 γ , 4,5-Diamino-2-chlortoluol 1,0 γ , Aminonitrodiphenylamin 2,4 γ , Salvarsan 4,0 γ , α -Naphthylamin 2,4 γ , 3-Aminolizarin 3,2 γ , Amidoisatin 3,2 γ).

¹⁾ Mikrochim. Acta 3, 197 (1938). — ²⁾ Die Praxis des organischen Chemikers, 23. Aufl. (1933). — ³⁾ Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., S. 154 (1938).

Als 6. Abhandlung der Serie wird von O. Frehden und K. Fürst¹⁾ ein spezifischer Nachweis von Ameisensäure veröffentlicht. Von den Autoren wurde die als weitgehend selektiv bezeichnete Reaktion der Ameisensäure mit Brom gewählt ($\text{HCOOH} + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr} + \text{CO}_2$; Formaldehyd stört, da daraus durch die Einwirkung des Broms Ameisensäure entsteht), wobei der Nachweis durch Identifizierung der entweichenden Kohlensäure mit Bariumhydroxydlösung erbracht wird. Für kleine Probenmengen wird auf die von F. Feigl²⁾ für solche Zwecke empfohlenen Apparate verwiesen und zwecks Ausschaltung der Luftkohlensäure das Überschichten der Baritlauge mit flüssigem Paraffin angeraten. Zur Ausführung der Reaktion versetzt man einige Tropfen der Probelösung im Reaktionsgefäß mit Bromwasser (tropfenweise) bis zur dauernden Gelbfärbung, setzt ein Quarzsplitterchen zu und erhitzt über einem Mikrobrenner zum Sieden, während man das entwickelte Gas in der vorgelegten gesättigten Bariumhydroxydlösung auffängt. Aus einer Trübung kann auf die Anwesenheit von Ameisensäure geschlossen werden. Gegebenenfalls unter gleichzeitiger Ausführung eines Blindversuches können auf diese Weise bis 2,5 γ Ameisensäure nachgewiesen werden. Die ebenfalls übergehenden geringen Mengen an Bromwasserstoff und Brom stören den Nachweis nicht.

Die 7. Veröffentlichung der Arbeitsreihe bringt den Nachweis von Polyoxyverbindungen von O. Frehden und K. Fürst³⁾. Nach L. Malaprade⁴⁾ lassen sich mehrwertige Alkohole durch Perjodsäure zu Formaldehyd und Ameisensäure abbauen



und die dabei gebildete Ameisensäure ist mittels der in der 6. Arbeit der Serie (siehe das vorhergehende Referat) veröffentlichten Reaktion mit Brom nachweisbar, wobei einzig das Vorhandensein von Formaldehyd stört, während andere Aldehyde den Nachweis nicht beeinträchtigen. Das bedeutet gegenüber der von F. Feigl und R. Zappert⁵⁾ vorgeschlagenen Arbeitsweise (Zerstörung des Perjodatüberschusses mit schwefliger Säure und Nachweis des Aldehyds mit fuchsin-schwefliger Säure), die zudem nur bei Abwesenheit jeglicher Aldehyde anwendbar ist, im allgemeinen eine Erhöhung der Empfindlichkeit (laut Reaktionsgleichung $n \text{HCOOH}$ gegenüber 2 HCHO). Die Reaktion wird in dem von F. Feigl empfohlenen Gasentwicklungsgefäß oder Mikrodestillationsapparat⁶⁾ durchgeführt, indem man etwas Probe mit 2 Tropfen gesättigter Natriumperjodatlösung und 2 Tropfen n-Schwefelsäure versetzt. Nach schwachem Erwärmen werden einige Tropfen Bromwasser bis zur deutlichen Gelbfärbung zugefügt, worauf man eine Glasperle oder einen Quarzsplitter einbringt und die Kohlen-

¹⁾ Mikrochemie 25, 256 (1938). — ²⁾ Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., S. 154 (Abb. 18), S. 155 (Abb. 20) (1938). —

³⁾ Mikrochemie 26, 36 (1939). — ⁴⁾ Compt. rend. 186, 382 (1928); Bull. Soc. chim. de France [4] 43, 683 (1928). — ⁵⁾ F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., S. 383 (1938). — ⁶⁾ F. Feigl, a. a. O., S. 154 (Abb. 18), S. 155 (Abb. 20).

säure in die vorgelegte und mit flüssigem Paraffin überschichtete gesättigte Bariumhydroxydlösung überdestilliert. Eine entstehende Trübung beweist die Anwesenheit von Polyoxyverbindungen, wobei folgende Erfassungsgrenzen festgestellt werden konnten: Glycerin 2,5 γ , Mannit 3 γ , Glucose 5 γ , Lävulose 5 γ , Arabinose 5 γ , Mannose 2,5 γ , Maltose 2,5 γ , Saccharose 7 γ , Lactose 6 γ , Dextrin 6 γ , Stärke 20 γ und Schleimsäure 3 γ .

Edith Kroupa.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. Elisabeth Egenolf.

Literatur. W. Autenrieth — K. H. Bauer, Die Auffindung der Gifte und stark wirkenden Arzneistoffe zum Gebrauch in chemischen Laboratorien. Sechste, von K. H. Bauer neu bearbeitete Auflage. XXII, 343 Seiten mit 37 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1943. Preis geb. RM. 14.—.

Es genügt in diesem Fall nicht, darauf aufmerksam zu machen, daß eine neue Auflage des bekannten Buches von Autenrieth „Die Auffindung der Gifte“ erschienen ist, man muß vielmehr ausdrücklich darauf hinweisen, daß dieses Buch weitgehend umgestaltet worden ist. Durch zweckmäßige Kürzungen und Streichungen ist der Umfang des Buches ganz wesentlich verringert worden. So ist z. B. auch die Beschreibung der Bestimmung von Alkaloiden und anderen Inhaltsstoffen von Drogen und pharmazeutischen Zubereitungen im Hinblick auf ihre Bewertung weggefallen. Auch die Untersuchung der chemischen Kampfstoffe ist fortgelassen worden, da diese ein besonderes Teilgebiet der Toxikologie bilden, das in Spezialwerken behandelt ist. Die in der Praxis seit Jahrzehnten bewährte Einteilung des Buches hat Bauer beibehalten. Im ersten Hauptteil wird die Untersuchung auf Phosphor und andere Giftstoffe behandelt, die aus saurer Lösung mit Wasserdämpfen flüchtig sind, ferner die Untersuchung auf die flüchtigen Gifte, ausgenommen Phosphor. Der zweite Hauptteil behandelt die Untersuchung auf solche Stoffe, die aus saurer Lösung mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind, die aber mit säurehaltigem Alkohol einem Untersuchungsmaterial entzogen werden können. Der dritte Hauptteil bringt die Untersuchung auf metallische Gifte, der vierte die Untersuchung auf solche Giftstoffe, die sich nicht in eine der drei Hauptgruppen von Giften einreihen lassen, der fünfte spezielle Methoden zur Untersuchung auf einige Gruppen von Giftstoffen (synthetische Schlaf- und Beruhigungsmittel, Hypnotica und Sedativa). Der letzte (siebente) Hauptteil ist der Beschreibung einiger neuerer, für die toxikologische Analyse wichtiger Apparate gewidmet, an die sich ein Reagenzienverzeichnis und ein Sachverzeichnis anschließen. Auch in der neuen Auflage wird der „Autenrieth“ den angesehenen Platz behaupten, den er in der toxikologisch-analytischen Literatur seit langem einnimmt, zumal er durch die Neubearbeitung wesentlich gewonnen hat, weil viel Entbehrliches in Wegfall gekommen ist.

R. Fresenius.

Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut. Kleinste Kohlenoxydmengen im Blut bestimmt O. Schmidt¹⁾ durch direkte Verbrennung der evakuierten Blutgase. 1 ccm (bei hohen CO-Konzentrationen 0,1 ccm) Blut wird mit saurer EisenIII-cyanidlösung versetzt und evakuiert. Nach Absorption des Kohlendioxyds komprimiert man die Probe in einer Mikroverbrennungsbürette auf 0,1 ccm. Darauf verbrennt man das Kohlenoxyd mit Sauerstoff in Gegenwart von Platin und absorbiert das entstehende Kohlendioxyd mit Kalilauge. Der Gehalt an Kohlenoxyd läßt sich aus der Druckdifferenz vor und nach der Verbrennung berechnen. Auf diese Weise kann man 0,1 bis 0,016 Vol.-% Kohlenoxyd bestimmen.

Die Bestimmung kleinster Konzentrationen an Kohlenoxyd-Hämoglobin nach K. Wagner²⁾ beruht darauf, daß die aus der Blutprobe freigemachten, Kohlenoxyd enthaltenden Gase in eine verdünnte Hämoglobinlösung übergeführt werden und die Lösung dann spektroskopisch untersucht wird. Mit Hilfe dieses Verfahrens läßt sich noch 1% Kohlenoxyd-Hämoglobin bestimmen. Elisabeth Egenolf.

Den Ersatz von Schwefelwasserstoff durch technisches Natriumsulfid bei gerichtskemischen Analysen halten S. S. Baljassny, S. I. Rochlin, A. D. Startschewskaja und E. M. Schlossberg³⁾ für sehr günstig, da man arsenfreies Natriumsulfid bei der Reduktion von Natriumsulfat mit Kohle gewinnt, der aus FeS hergestellte Schwefelwasserstoff hingegen meistens Arsen enthält, das schwer zu entfernen ist. Soll z. B. der Arsengehalt eines Gewebes bestimmt werden, so wird die zu untersuchende Probe mit Chlor in alkalischer Lösung aufgeschlossen und die Lösung mit Natriumsulfid versetzt. Man filtriert den Sulfidniederschlag, der die Kationen der IV. und V. Gruppe enthält, ab und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an. In dem dabei ausfallenden, die Sulfide der VI. Gruppe enthaltenden Niederschlag kann man nun das Arsen nachweisen.

Elisabeth Egenolf.

¹⁾ Deutsche Ztschrft. f. ges. gerichtl. Med. **32**, 404 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 3554 (1941). — ²⁾ Deutsche Ztschrft. f. ges. gerichtl. Med. **35**, 69 (1941); durch Chem. Zentrbl. **112**, II, 2716 (1941). — ³⁾ Pharm. Journ. (russ.) **13**, Nr. 2, 20 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, II, 516 (1941).

Berichtigung.

Im Heft 3 dieses Bandes muß es auf Seite 111, Zeile 1 von oben „**KupferII-nitrat**“ statt „**KupferI-nitrat**“ heißen.

Auf Seite 116, Anmerkung 6 muß es „**m Gramm Adsorbens**“ statt „**mg Adsorbens**“ heißen.
